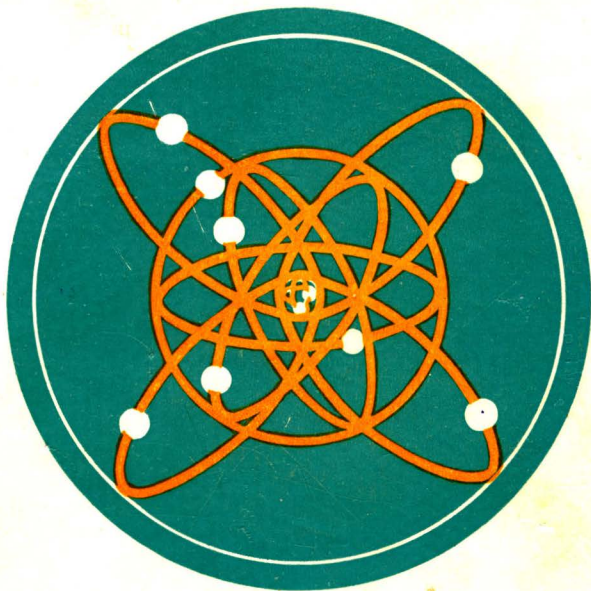


IANU AUREL



CHIMIE ANORGANICĂ

VOL I

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI — 1963

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI

IANU AUREL

CHIMIE ANORGANICĂ

VOL I

Ediția a II-a

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI — 1963

INTRODUCERE

Chimia, ca știință a naturii, studiază materia sub aspectul transformărilor și schimbărilor care au loc în compoziția acesteia.

Chimia se ocupă cu studiul proprietăților fizice și chimice ale elementelor și substanțelor și cu studiul reacțiilor ce pot interveni între acestea, în anumite condiții.

Domeniile în care intervin reacțiile chimice sînt foarte variate. Astfel, în crearea a tot ce ne înconjură, produs al naturii sau al mîinii omului, intervine și chimia, prin reacțiile sale, ca, de exemplu: în obținerea sticlei, a fibrelor textile, la tăbăcitul pieilor și colorarea lor, sau în formarea glucozei în plante din bioxidul de carbon din aer etc.

Chimia este o producătoare de bunuri materiale. De aceea, chimia, ca știință aplicată, a apărut din cele mai vechi timpuri, o dată cu stăpînirea de către oameni a focului, cînd s-a început practica metalurgiei. Chimia s-a dezvoltat de-a lungul istoriei, afirmîndu-se ca una din ramurile cele mai importante în economia societății respective. Dar numai în societatea socialistă ea și-a dobîndit adevărata valoare, adevărata putere de creație.

Alături de celelalte științe, chimia, în societatea fără exploatarea omului de către om, a devenit o armă foarte eficientă și un instrument de neprețuit în mîna omului eliberat, care-și construiește o societate nouă, pe frontispiciul căreia stau cele mai umanitare principii, printre care primul este: „Rodul muncii aparține celui ce îl creează“.

Chimia dobîndește o importanță deosebită în societatea socialistă datorită particularității sale deosebite, aceea de a participa direct la producția de bunuri materiale, care ușurează și îmbunătățesc viața oamenilor, cum sînt: îngrășămintele, medicamentele, produsele alimentare, fibrele și materialele sintetice, coloranții etc.

La noi în țară, problema dezvoltării industriei chimice se pune în mod deosebit de imperios, deoarece țara noastră are un nesecat izvor de materii prime pentru industria chimică. Gazul metan și cel de sondă, sarea gemă, petrolul, cărbunele, minereurile de fier, apoi cele de cupru, aur, argint, minereurile de uraniu etc. sînt bazele dezvoltării diferitelor ramuri ale chimiei.

În trecut, la noi în țară, existau așa-zise fabrici de produse chimice, dar ele erau puține la număr, construite cu capital străin, și, odată construite, nu mai erau dezvoltate și modernizate, ci se lucra în ele după metode învechite, rudimentare. Astfel, au existat uzine, ca: uzina Solvay de produse clorosodice, uzinele Phoenix de produse anorganice și metale neferoase etc., care nici pe departe nu acopereau nevoile țării în produse chimice. Pe de altă parte, țara

noastră, considerată în trecut „eminamente agricolă“, exporta mari cantități de materii prime, care apoi se reintorceau în țară sub formă de produse finite, bineînțeles cu preturi înzecite.

De-abia după actul eroic al clasei muncitoare de izgonire din principalele ramuri ale economiei țării a capitaliștilor (la 11 iunie 1948) s-au format premisele dezvoltării pe baze socialiste a industriei țării noastre.

Primele două planuri anuale (1949 și 1950) au arătat că poporul român, eliberat de exploatare, știe să sfărșime concepții care au dăinuit de veacuri, iar pe harta României „eminamente agricolă“ au apărut primele puncte roșii (uzinele și fabricile nou create), care marcau germele industrializării țării.

Astăzi harta țării noastre este împânzită de sute de puncte roșii. Și acum, când balanța realizărilor pe frontul industrializării atârână greu, acum când bazele industrializării au fost create, dezvoltarea industriei ia un nou avânt. Și dacă enumerăm numai unele din punctele dezvoltării industriei chimice, ne apare un tablou grandios:

— Uzina de fibre sintetice de la Săvinești;

— Uzina de produse sodice de la Govora;

— Combinatul de la Năvodari, care produce îngrășăminte și alte produse anorganice;

— Combinatul de celuloză și hîrtie de la Brăila, ș. a.

Această dezvoltare rapidă a industriei aduce după sine o cerință neîncetată și din ce în ce mai mare de cadre tinere, bine înzestrate, cu un bagaj serios de cunoștințe teoretice și cu aptitudini practice. Pentru ramura chimică a industriei noastre, în fiecare an, cele șase facultăți sau secții de chimie din institutele și universitățile din București, Iași, Cluj și Timișoara pregătesc sute de cadre tinere de ingineri și chimiști.

Chimia, ca să țină pas cu cerințele, a trebuit să se dezvolte nu numai ca ramură industrială, dar și ca știință.

Omul, eliberat de exploatare, a știut să dezvolte și știința, punându-i la bază o concepție nouă, materialistă, singura concepție științifică despre lume, dezbărind-o de tot ce e mistic și antiștiințific, creîndu-i premisele pentru o dezvoltare viitoare armonioasă și punînd-o în slujba celui mai nobil scop: îmbunătățirea traiului oamenilor.

În chimie, ca și în toate științele, se aplică metoda dialectică de gîndire, singura metodă științifică, în opoziție cu metafizica — metodă neștiințifică — care duce gîndirea în impas și o rupe de practică.

Metoda dialectică de cercetare impune cunoașterea legilor naturii, legi ce preexistă și pe care noi le descoperim treptat.

Metoda științifică de cercetare, materialist-dialectică, se aplică de o parte din lume, chiar asupra cercetării fenomenelor sociale. Pe măsură ce vor fi mai mulți acei ce vor aplica această metodă de cercetare, la cercetarea fenomenelor sociale, cu atît mai repede se va ajunge la rezolvarea conflictelor existente astăzi în lume.

La noi în țară, în anii de democrație populară, au fost create, pînă în prezent, toate premisele dezvoltării științelor și, în cazul nostru, a chimiei. Au fost create institute și laboratoare de cercetare, cum sînt: institutele de chimie ale Academiei R.P.R., în București, Cluj, Iași și Timișoara, institutele

departamentale pentru chimie, petrol, industrie alimentară, dintre care pentru chimie avem ICECHIM și ICCF, apoi s-au creat laboratoare în uzine și fabrici, unde se fac cercetări legate de producție, pentru îmbunătățirea calității produselor, micșorarea consumului de materiale, reducerea prețului de cost etc.

În toată această muncă, noi am primit un bogat și generos ajutor din partea Uniunii Sovietice, care, pășind în cea de-a doua etapă a construirii societății fără clase, — construirea desfășurată a comunismului, — ne-a împărtășit din bogata ei experiență. Ea ne-a ajutat cu utilaje moderne, materiale, documentare etc.

S-au organizat schimburi de experiențe între țara noastră și celelalte țări de democrație populară, privitoare la dezvoltarea industriei chimice, așa încât tînăra noastră industrie chimică este în plin avînt.

Față de această situație, cadrelor didactice și studenților le revin o serie de sarcini la care vor trebui să răspundă cu cinste. Sarcina de bază este învățătura susținută, dusă metodic și folosind cele mai bune metode. Munca de cucerire a chimiei trebuie dusă cu dragoste față de meseria aleasă, cu dragoste de patrie.

Numai în acest fel vom putea afirma că ne-am făcut și unii și alții datoria, pentru a deveni bune cadre de conducere, utili în construcția societății socialiste în țara noastră.

Partea întâi

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI.
STRUCTURA ATOMILOR ȘI MOLECULELOR

SCURT ISTORIC AL DEZVOLTĂRII CHIMIEI CA ȘTIINȚĂ

Chimia, ca și celelalte științe, s-a născut din activitatea practică a oamenilor, din nevoia de a produce bunuri materiale necesare traiului. Din timpuri preistorice, când oamenii au învățat să-și lucreze diferite ustensile (mașinile cele mai simple) și să pună bazele producției de bunuri de primă necesitate, ca: filatură, țesături, ceramică și metalurgie, toate aceste cunoștințe, care s-au dezvoltat mai întâi în Orient încă de acum circa 15 000 de ani, au trecut la civilizația egipteană, sumeriană și caldeeană. Aceștia au perfecționat moștenirea tehnică lăsată de preistorie și au dezvoltat experiența acumulată, ridicând-o la grad de știință.

Denumirea de chimie ne-a rămas de la vechii egipteni. (*Chemi înseamnă negru, ca și pământul din lunca Nilului*). Chemi sau chymia a fost denumită mai târziu știința preparării aurului din metale neprețioase (în perioada alchimiei), considerată ca știință egipteană. Prin arabii care au trecut în Europa ne-a parvenit această denumire a chimiei.

Chimia la început nu a fost o știință distinctă, ci făcea parte din domeniul științelor în general. Ea derivă din practica metalurgiei și s-a dezvoltat mai încet decât alte științe, ca: mecanica, astronomia, fizica etc., dintr-o serie de cauze.

Una din aceste cauze este principială și anume că în procesul cunoașterii se merge de la simplu la complex, de la formele inferioare spre formele superioare ale mișcării materiei. De aceea s-a putut dezvolta mai întâi mecanica, care studiază forma cea mai simplă de mișcare a materiei, mișcarea mecanică, apoi fizica și numai după aceea chimia, care studiază o mișcare mai complexă decât cea mecanică și fizică (mișcarea chimică).

O altă cauză este faptul că practica metalurgiei, care a constituit prima fază a dezvoltării chimiei, era strâns legată de alte practici cu caracter mistic și ocult. Metalurgia, fiind strâns legată de obținerea aurului, care de pe atunci s-a impus ca mijloc de schimb datorită calităților lui, era monopolizată de preoțime. Preoții țineau în strict secret procedeele de obținere a aurului și mai ales cele de falsificare a aurului cu plumb și alte metale ordinare. Când egiptenii au fost supuși de către hicsosii și aceștia au cerut tribut din ce în ce mai mare în aur, ei au fost nevoiți să producă aur în cantități mari; lucrul a fost realizat de preoțime, în înțelegere cu faraonii, diluând aurul cu plumb. Cu toate acestea, în perioada aceea a fost acumulată o bogată experiență în domeniul chimiei, la care, pe lângă metalurgie, se adaugă cunoștințe în domeniul textil, al sticlei, al vopsitoriei etc.

Documentele scrise în această perioadă (hieroglifice pe papyrus) au fost strinse în templul din Alexandria, creîndu-se prima bibliotecă din lume, denumită Templul zeității Serapis. Această bibliotecă a fost însă distrusă în două rînduri: o dată prin foc, la cucerirea Egiptului de către romani, și, a doua oară, în jurul anului 639—40 e.n., de către arabi. La Djundi-Sarpur (Iran) au fost mutate resturile documentelor din Alexandria. În plus, în epoca Imperiului Roman, în Europa se acumulase o literatură bogată în domeniul chimiei, dar împăratul Dioclețian a dat ordin să fie distruse toate documentele privitoare la operații chimice, deoarece acestea ar ajuta oamenilor să falsifice monedele. Ceea ce s-a putut salva a fost luat de către arabi și, o dată cu civilizația arabă, ne-a parvenit în Europa prin două căi: prin nordul Africii în Spania (în epoca maură pe la 711 e.n.) și prin răsăritul Europei (prin Bizanț).

Lipsa de documente scrise a făcut ca cercetările să fie reluate în fiecare țară. E ușor de înțeles că aceasta a constituit o puternică frînă în dezvoltarea chimiei.

Cînd vorbim de istoria dezvoltării chimiei, putem distinge cinci mari epoci:

1) epoca veche sau chimeotica, care datează din preistorie pînă în anul 300 e.n.;

2) epoca alchimistă din anul 300—1500;

3) epoca iatrochimică din anul 1500—1650;

4) epoca flogistică din anul 1650—1750;

5) epoca modernă, care durează și în zilele noastre.

1. Epoca veche sau chimeotica. În această epocă, foarte lungă de altfel, oamenii au învățat să execute o serie de operații chimice, ca extragerea metalelor: fier, cupru, zinc — obținerea aliajelor (bronz), prepararea sticlei, a mortarului de var, a săpunului, obținerea băuturilor alcoolice prin fermentare, a oțetului etc.

Dintre metale, cel mai mare interes, îl prezintă aurul (care s-a impus repede ca mijloc de schimb), precum și falsificarea lui.

Caracteristic pentru modul de gîndire din această epocă este ideea că tot ce se produce, toate fenomenele care au loc se datoresc unor forțe oculte. Pe de altă parte, oamenii în această epocă erau încă incapabili de o gîndire abstractă, de interpretarea fenomenelor în mod rațional. Ei legau aceste fenomene de lucrurile ce îi înconjurau și, deoarece cel mai apropiat pentru ei era omul, ei personificau lucrurile și fenomenele; astfel au apărut miturile. O altă caracteristică a epocii vechi este concepția că, în om, numai ideea este perfectă și superioară, iar mîna este imperfectă, deci lucrul manual este ceva înjositor și era lăsat pe seama sclavilor; în schimb, apreciau mult speculațiile mintale ale filozofilor.

Astfel s-au creat o serie de ipoteze, dintre care cele mai multe ne-au parvenit din epoca civilizației antice grecești. În general, filozofii ajunseseră la concluzia că, există un „principiu” permanent din care derivă toate lucrurile din jurul nostru. Deci, ei admiteau *unitatea materiei*. Numai că asupra naturii materiei unice nu erau de acord.

Astfel, Thales din Milet (sec. VI î.e.n.) consideră că principiul de bază, elementul constitutiv al materiei este *apa*; Xenofon consideră *pămîntul*; Anaximenes — *aerul*, iar Heraclit — *focul*.

Modul de a cerceta fenomenele strict sensorial (adică concluziile asupra fenomenelor și materiei se făceau în urma senzațiilor directe primite, cu ajutorul celor cinci simțuri) a determinat pe filozofii vechi să recunoască pe lângă unitatea materiei și diversitatea ei. În acest sens Empedocles (sec. V î.e.n.) admitea că la baza tuturor lucrurilor stau toate cele patru elemente, crezând că astfel explică ambele caracteristici ale materiei. Aristotel (anii 324—312 î.e.n.) completează teoria lui Empedocles, introducând o a cincea esență, numită de el *quinta essentia*, care se prezintă sub diferite aspecte și are diferite proprietăți. Astfel, quinta esenția rece și uscată nu este altceva decât pământul, cea rece și umedă este apa, cea caldă și umedă este aerul și cea caldă și uscată este focul. După această concepție, dacă o substanță pămîntoasă (rece și uscată) devine rece și umedă, corpul ia aspectul apei (adică lichidă). Se admite că prin schimbarea proprietăților, aceste patru elemente-principii pot trece dintr-unul într-altul.

Tot în această epocă, cînd se cercetau unitatea și diversitatea materiei, s-a formulat de către Leucip (sec. VI. î.e.n.) și de către Democrit (460—370 î.e.n.) o a treia teorie, teoria discontinuității materiei, adică ei considerau materia nu ca un tot unitar indivizibil și continuu, ci ca fiind formată din particule foarte mici, numite de Epicur atomi (de la expresia greacă *atomos* — ceea ce nu se poate tăia), adică particule de materie ce nu mai pot fi divizate. La această concluzie s-a ajuns plecînd de la raționamentul că prin divizarea materiei la infinit s-ar ajunge la particule egale cu nimicul. Apoi din nimic nu se poate forma materie. Ca atare, divizarea materiei trebuie să se oprească la anumită limită de la care nu se poate merge mai departe.

Aristotel, care era un exponent al aristocrației sclavagiste, s-a situat pe poziții idealiste, combătînd teoria atomistă materialistă.

Ca întotdeauna teoriile idealiste au frînat dezvoltarea științelor, înșă lupta între materialism și idealism a creat premisele necesare pentru dezvoltarea științelor în general și deci și a chimiei.

Ca urmare a acestui lucru, în această epocă s-au pus primele baze ale chimiei moderne. Apar de asemenea primele cărți de chimie. În India, în secolul al III-lea î.e.n. Kautilai scrie o carte cu descrierea substanțelor extrase din plante și dă o serie de rețete. În secolul al II-lea î.e.n., în China, Vei-Po-lang a scris și el o carte de chimie. Tot în epoca aceasta se pun bazele analizei chimice.

2. Epoca alchimiei (300—1500). Această epocă se caracterizează prin două idei predominante:

- a. Ideea transmutării elementelor.
- b. Ideea găsirii pietrei filozofale.

Ideea găsirii mijloacelor de a transforma un element într-altul a pornit de la dorința de a produce din metalele ordinare, ca plumbul de exemplu, metale nobile (argint, aur, cupru), mai ales aur. De asemenea se caută să se găsească o substanță — piatra filozofală — care numai prin atingere cu metalele inferioare să le transforme în metale prețioase. Ulterior s-a mai adăugat încă o serie de calități pietrei filozofale, aceea de a vindeca de orice boală, de a întineri și de a mîntui sufletele tuturor acelor care vin în atingere cu ea. În această epocă, magia și astrologia nu erau despărțite de chimie și

misticismul acestor două științe oculte, susținute și alimentate de biserică, avea o acțiune *nefastă* asupra dezvoltării chimiei. Asistăm la o a doua epocă întunecată de misticism (prima a fost cea egipteană), cauzată de amestecul direct al bisericii în toate treburile statului. Totuși și în această perioadă existau curente de cercetare logică, rațională. Astfel, arabii, prin care a parvenit în Europa cultura vechilor egipteni, au dat un mare cercetător în domeniul alchimiei pe Djabar ibn Gaian (cunoscut mai ales sub numele de Geber 721—815 e.n.).

Principala preocupare a lui Geber a fost tot căutarea aurului, dar, în decursul experiențelor, el a făcut o serie de descoperiri, ca cea a acidului azotic, o serie de săruri etc. El ne-a lăsat și o operă, scrisă într-un limbaj deosebit de clar. După Geber, limbajul de exprimare al alchimiștilor, simbolurile și reprezentările acceptate sînt din ce în ce mai nebuloase și asistăm din nou la o stagnare în dezvoltarea chimiei; concepția mistică din acea vreme a dus pînă acolo, încît se credea că fiecare element, metal, își are un corespondent astral (legătura ce dăinuia între chimie și astrologie). Astfel:

Pentru aur — Soarele, argint — Luna, cupru — Venus, plumb — Saturn, mercur — Mercur, fier — Marte, staniu — Jupiter, iar atunci cînd s-a descoperit stibiul, deoarece nu avea un corespondent în cer, nici nu a fost admis mult timp ca element. Cercetarea alchimică a degenerat încetul cu încetul într-o simplă căutare de formule magice pentru a transforma totul în aur. Totuși au existat și o serie de alchimiști remarcabili care au continuat cercetarea chimică pe baze raționale, limbajul lor fiind însă inferior celui al înaintașilor lor.

Astfel, în Germania a fost Albertus Magnus, supranumit doctor universalis, în Anglia, Roger Bacon supranumit doctor mirabilis, iar în Franța Raymonde Lulle. Aceștia au lăsat scrieri din care putem deduce că, în secolele al XIII-lea și al XIV-lea e.n. cînd au trăit ei, se cunoșteau acidul clorhidric, acidul azotic, acidul sulfuric, apa regală, o serie de săruri, aparate chimice, operații, ca: distilarea, sublimarea, dizolvarea, cristalizarea, calcinarea, noțiunile de acid, bază, sare, metal și nemetal. Și, deoarece metalele încep să fie descoperite într-un număr din ce în ce mai mare, la cele patru elemente ale lui Empedocles și la quinta essentia lui Aristotel se mai adaugă alte principii de bază: metalicul reprezentat prin mercur, nevolatilul reprezentat prin sare și inflamabilitatea reprezentată prin sulf.

Această concepție fundamentală despre materie rămîne aceeași în decurs de circa 1 000 de ani. De-abia în perioada Renașterii se naște un curent nou, rațional, de cercetare, și chimia începe să se dezvolte mai rapid. Aceasta se datorește schimbărilor care au loc în structura societății, și anume, crește și se impune o nouă clasă, burghezia. În lupta ei pentru cîștigarea puterii, burghezia ca clasă progresistă, în acea vreme, caută să sfărîme cătușele feudalismului, al cărui scop era frînarea dezvoltării societății, pentru menținerea puterii. Această luptă pe plan social a burgheziei industriale și comerciale se reflectă în știință și în artă, care iau un avînt nemaîntîlnit pînă atunci.

Știința trebuia să vină în ajutorul industriei, ea însăși dezvoltîndu-se pe baza experiențelor acumulate în industrie.

Descoperirea tiparului a contribuit la dezvoltarea mai rapidă a științelor. Descoperirea de noi pământuri, continente, aduce noi surse de materii prime. Se intensifică comerțul între state. Necesitatea unui număr din ce în ce mai mare de corăbii implică dezvoltarea unei întregi serii de ramuri industriale, care contribuie și la dezvoltarea chimiei.

Renașterea aduce un suflu nou în cercetarea științifică: necesitatea experienței și a criticii în gândire. Experiența fusese abandonată în bună parte, de la Aristotel încoace, fiind socotită ca ceva degradant. Leonardo da Vinci a fost acela care a introdus ideea că fără experiență nu se pot trage concluzii logice asupra fenomenelor.

O dată cu epoca Renașterii trecem și în chimie la o nouă epocă:

3. Epoca iatrochimică (Iatros în limba greacă înseamnă medic). Această epocă se caracterizează prin îndreptarea chimiei spre un scop practic imediat: chimia medicală.

Medicul elvețian Paracelsus (1493—1541) presupunea că sănătatea se datorește unui echilibru chimic în organism, iar bolile ar fi cauzate de un dezechilibru cantitativ, survenit între principiile care erau în număr de trei:

- sarea, care reprezenta corpul;
- mercurul, care reprezenta viața, sufletul;

— sulful, care reprezenta spiritul ceresc, duhul, considerate de el că iau parte la alcătuirea corpului omenesc. Medicamentele trebuiau să refacă echilibrul. Unul din „principiile” corpului fiind „sarea”, au început să se folosească în scopuri terapeutice o serie de săruri anorganice, care totodată erau și cercetate.

În această etapă istorică de dezvoltare a chimiei, cercetările au cuprins și alte domenii. Astfel Agricola (1494—1555) s-a ocupat de domeniul extracției metalelor, cu mineritul și metalurgia, și a lăsat o carte *Despre metale* din care se folosesc rețete până în zilele noastre.

Palissy lucrează în domeniul ceramicii și descoperă smaltul.

Glauber se ocupă de sticlă și lucrează în domeniul coloranților.

Spre sfârșitul epocii iatrochimice se fac o serie de cercetări asupra gazelor, care dau rezultate de o importanță capitală. Astfel, olandezul Van Helmont (1577—1644) studiază pentru prima dată gazele, iar englezul Robert Boyle (1627—1691) formulează prima lege cantitativă, privind raportul ce există între volumul și presiunea substanțelor gazoase și emite legea care-i poartă numele ($PV = \text{const.}$). Descoperă de asemenea hidrogenul și scrie o carte *Chimistul sceptic* (1661), în care critică cu putere „principiile” alchimistilor (sulf și mercurul), stabilind noțiunea de element. Prin aceasta el dă lovitură de grație concepției alchimistilor asupra materiei fără însă să dea în schimb un nou sistem de reprezentare, așa încât rămîne un gol în acest domeniu al cercetării.

În secolul al XVII-lea se mai fac cercetări și în domeniul metalurgiei, mai ales în procesul de ardere. Tot atunci, francezul Nicolas Lemery scrie primul curs de chimie, în care împarte pentru prima dată substanțele, în: minerale, animale și vegetale.

4. Epoca flogistică. Explicarea fenomenului de ardere preocupă din ce în ce mai mult pe cercetătorii din aceste timpuri.

J. Becker (1635—1682) și E. Stahl (1660—1734) credeau în existența unui principiu al arderii, care a fost denumit *flogiston*, care înseamnă corp combustibil. Teoria care explică arderea cu ajutorul flogistonului s-a numit *teoria flogistică*. Arderea era explicată astfel: un metal, prin încălzire, pierde din flogistic și rămâne cenușa lui. Deci, metalul este format din cenușă + flogistic. Ca dovadă se dădea următoarea experiență: dacă se ia cenușa metalului și o amestecăm cu substanțe care conțin mult flogistic (de exemplu cărbune), obținem din nou metalul. Deși ulterior s-a observat că prin ardere metalele creșteau în greutate și nu scădeau, această teorie a rămas totuși mult timp în picioare, socotind flogisticul cu greutate negativă.

Astfel, cercetători ca: G. Scheele care a descoperit azotul, J. Priestley care a descoperit oxigenul, H. Cavendish care studiază hidrogenul și descoperă și studiază bioxidul de carbon, au fost toți adepți ai teoriei flogisticului.

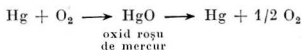
În epoca flogistică s-au făcut totuși mari progrese și în domeniul chimiei; se introduc sisteme noi de notații ale elementelor, diferite de reprezentările cabalistice ale alchimiștilor.

Prima ripostă primită de teoria flogisticului, prin folosirea balanței în cercetarea chimică, a marcat trecerea la o nouă epocă.

5. Epoca modernă. O dată cu folosirea balanței s-a observat că, prin ardere, substanțele câștigă în greutate. Artificiul admis de adepții teoriei flogistice, precum că flogistonul ar avea greutate negativă, deci, prin plecarea lui, substanța ar crește în greutate, a căzut curind, deoarece în urma acestui fapt, substanțele care conțin mult flogistic (cărbunele de exemplu) ar trebui să se înalțe în sus, ceea ce, bineînțeles, nu se întâmplă în realitate.

Între anii 1748—1756, M.V. Lomonosov dovedește că arderea este un proces de combinare și totodată, bazat pe experiențele sale, formulează pentru prima oară legea conservării materiei. Legea spune că, totalul greutatei tuturor substanțelor care intră în reacție este egal cu totalul greutatei substanțelor care ies din reacție.

L. Lavoisier (1743—1794), studiind, la rîndul său, procesele de ardere, arată rolul oxigenului prin următoarea experiență simplă:



Dă și el o formulare a legii conservării materiei în care spune că, în procesul reacției chimice:

„Nimic nu se pierde, nimic nu se creează, totul se transformă“. Cu această teorie se pun bazele moderne ale chimiei.

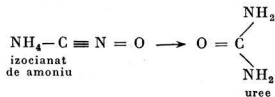
Dezvoltarea chimiei, ca și a celorlalte științe, a avut loc nu numai în Europa. Astfel, în China, încă la sfîrșitul secolului al VIII-lea, Mao-Hoa arată că aerul este un amestec și dă o metodă de preparare a oxigenului din aer. El dă o teorie a arderii cu aproape 1 000 de ani mai devreme ca în Europa.

În epoca modernă, cercetarea chimică începe să fie sistematizată. Se pun bazele concepției filozofice despre materie.

Un moment important în dezvoltarea chimiei este de menționat în anul 1828, cînd Wöhler produce pentru prima dată uree (un compus organic), plecînd de la substanțe anorganice.

Prin aceasta s-a dat o lovitură de grație adepților teoriei vitaliste, după care substanțele organice nu pot fi produse decât de organisme vii, prin participarea unor forțe „vitale“.

Wöhler sintetizează ureea din izocianatul de amoniu, prin încălzire:



În epoca modernă, chimia cunoaște o dezvoltare rapidă. Se stabilesc teoriile și legile de bază ale chimiei.

Unul din momentele cele mai de seamă a fost enunțarea, de către D.I. Mendeleev, a legii periodicității proprietăților elementelor și elaborarea, de către dînsul (1869), a tabloului periodic. Această sistematizare a materialului experimental a dat apoi posibilitate de dezvoltare și mai mare a cercetării în chimie.

Capitolul II

NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN CHIMIE

A. GENERALITĂȚI

Studiul chimiei se bazează pe observație și experiență, adică pe încercarea de a reproduce fenomenele naturii în laborator.

Din observațiile culese, se formulează o ipoteză. Dacă o astfel de ipoteză își găsește verificarea pentru toate cazurile similare, atunci ea devine lege, adică expresia în lăunțuirii faptelor stabilite experimental, din care se pot deduce fapte noi, neobservate încă.

Noțiunile pe care le înțîlim în studiul chimiei sînt numeroase: materie, energie, fenomen, substanță, corp etc.

Materia este realitatea obiectivă, ce există în afara și independent de concepția noastră și de care luăm cunoștință cu ajutorul senzațiilor provocate prin acțiunea ei asupra organelor noastre de simț. Factorul care determină ca noi să „simțim“ materia este continua ei mișcare și transformare.

Nu se poate concepe materie fără mișcare, la fel după cum nu se poate concepe mișcare în afara materiei. Mișcarea este proprietatea fundamentală a materiei.

Corp. Numim corp o cantitate limitată de materie sub o anumită formă. Felul materiei, din care e constituit corpul, îl numim *substanță*. Un corp poate fi compus din una sau mai multe substanțe. Substanțele care compun

corpul pot fi naturale (existente în natură) sau artificiale (preparate de mîna omului).

Fenomen. Manifestarea proprietăților materiei se face prin fenomene. În natură întîlnim două categorii de fenomene:

1. Fenomenele care nu produc schimbări calitative în natura substanțelor se numesc fenomene fizice.

Aceste fenomene sînt reversibile, adică, o dată cu încetarea cauzei care a produs fenomenul, încetează și fenomenul însuși. De exemplu: încălzind un fir de platină în flacăra unui bec de gaz, el devine incandescent, răspîndind lumină și căldură. Retras din flacăra, firul de platină se răcește și-și reia aspectul inițial ne mai iradiind căldură și lumină, deci materia firului de platină nu a suferit nici o schimbare și fenomenul de incandescență a încetat o dată cu încetarea cauzei care l-a produs, adică încălzirea la flacăra becului.

2. Fenomenele care produc schimbări calitative profunde în natura substanței se numesc fenomene chimice.

Fenomenele chimice sînt însoțite întotdeauna de fenomene fizice.

De exemplu: arderea carbonului. La aprinderea carbonului are loc mai întîi o încălzire a carbonului pînă la temperatura de aprindere, deci un fenomen fizic. După aceea urmează arderea propriu-zisă, adică combinarea carbonului cu oxigenul din aer și formarea de bioxid de carbon după schema $C + O_2 = CO_2$. Acesta este un proces chimic, deoarece carbonul (un corp solid, opac, cu o duritate anumită, cu proprietăți reducătoare etc.) împreună cu oxigenul formează bioxid de carbon (un gaz, care dizolvat în apă dă reacție acidă). Acest fenomen chimic, la rîndul lui, este însoțit de fenomene fizice, ca emisie de lumină și căldură.

Experiență. Experiența este o întrebare pe care o punem naturii și cu ajutorul căreia, prin intermediul fenomenelor, primim un răspuns. Locul de aplicație a experiențelor este natura transpusă în laborator. În urma experiențelor, prin fenomenele observate, se stabilesc concluzii asupra adevărurilor care existau și în afara experienței, dar pe care noi pînă atunci nu le cunoșteam. Aceste concluzii, avînd caracter ipotetic, purtînd chiar denumirea de ipoteze, trebuie ulterior verificate.

Dacă ele se confirmă experimental la alte cazuri similare și din ele se pot deduce fapte noi, neobservate încă, atunci se stabilește o lege a naturii.

Legile naturii sînt adevăruri existente în afara noastră. Oamenii nu fac decît să le descopere. După felul cum interpretează aceste adevăruri, oamenii s-au împărțit din cele mai vechi timpuri, în două tabere:

- a) în cea idealistă și
- b) în cea materialistă.

a) Atitudinea idealistă constă în a atribui rezultatele experiențelor puterii creatoare a creierului omenesc și deci, implicit, unei puteri creatoare, adică lui dumnezeu și nu realității obiective.

b) Concepția materialistă despre lume, în opoziție cu cea idealistă, definește materia ca fiind singura realitate obiectivă, și toate rezultatele observațiilor noastre se datoresc impresiei pe care o lasă materia asupra simțurilor noastre, prin multiplele sale forme de mișcare, de existență.

Aceste două concepții se exclud și oricare cercetător prin concepțiile sale despre lume (implicit despre viața socială) se postează într-una din tabere: în cea idealistă, antiștiințifică, mistică, sau în cea materialistă, obiectivă, științifică.

B. STĂRILE SUB CARE SE ÎNFĂȚIȘEAZĂ SUBSTANȚELE

În diversitatea corpurilor care ne înconjură, substanțele se prezintă sub trei aspecte diferite, numindu-se stările de agregare ale materiei: starea solidă, starea lichidă și starea gazoasă. Aceste stări de agregare se datoresc forței de atracție diferite dintre particulele constitutive, forță care se numește *coeziune*.

Substanța este *solidă*, atunci când se caracterizează prin: formă proprie și volum determinat. Solidele au coeziune mare între particule. Ele se deosebesc unele de altele prin: culoare, transparență, densitate, duritate etc. Duritatea unui corp solid este rezistența la zgîriere sau la pătrunderea unui vîrf ascuțit. O substanță este mai dură ca alta, când cea din urmă se poate zgîria cu cea dintîi. Mohs a dat o scară a durității în ordine crescîndă.

Scara de durități după Mohs:

1. Grafite (C hexagonal), talc [$\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$];
2. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sare gemă (NaCl);
3. Calcită (CaCO_3 crist. hexagonal);
4. Fluorină (CaF_2);
5. Apatită [$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$];
6. Ortoclasul (AlKSi_3O_8), opal (SiO_2 hidratat amorf);
7. Cuarț, ametist (SiO_2 crist.);
8. Topaz [$\text{SiO}_4\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2$];
9. Corindon, rubin, safir (Al_2O_3); carborundum (SiC);
10. Diamant (C cubic); carbură de bor (B_4C).

Există aparate speciale cu care se pot determina cu precizie duritățile corpurilor solide.

Substanțele solide se prezintă sub două forme:

- a) cristalină,
- b) amorfă.

a) Forma cristalină constă în aceea că, substanța solidă tinde să ia forme geometrice regulate numite cristale.

Formele cristaline se împart în 6 sisteme, după formele geometrice de bază și anume:

- 1) sistemul cubic;
- 2) „ hexagonal;
- 3) „ pătratic (tetragonal);
- 4) „ rombic;
- 5) „ monoclinic;
- 6) „ triclinic.

Aceste forme sînt grupate în 32 de clase de simetrie. Forma cristalelor caracterizează substanțele solide; cu studiul lor se ocupă cristalografia.

Substanțele cristaline prezintă fenomenul de anizotropie, adică proprietățile lor fizice (toate sau numai unele) variază cu direcția în cristal. De exemplu: lumina, căldura, curentul electric se propagă în mod diferit, în direcții diferite din cristal.

b) Substanțele care nu pot cristaliza se numesc amorse. Substanțele amorse sînt izotrope, adică proprietățile fizice sînt identice în toate direcțiile în masa substanței.

Substanțele amorse pot fi considerate ca lichide subrăcite, cu viscozitate foarte mare (tinzînd spre infinit). Ele au spărtura conchoidală (în formă de scoică) și nu au punct de fuziune bine stabilit (înainte de a se topi se înmoaie). Exemple de substanțe amorse: sticla, cerurile, grăsimile etc.

Una și aceeași substanță solidă poate să se prezinte sub mai multe forme cristaline, cu proprietăți fizice deosebite, cum este, de exemplu, carbonatul de calciu, calcitul cristalizat hexagonal și aragonitul cristalizat rhombic. Această proprietate se numește *polimorfism*.

Sînt și cazuri, cînd mai multe substanțe diferite cristalizează în aceeași formă cristalină. Acest fenomen se numește *izomorfism*; are loc atunci cînd substanțele au o constituție chimică analogă, ca de exemplu, la sulfatii: ZnSO_4 ; MnSO_4 ; FeSO_4 etc.

Și elementele se pot prezenta sub mai multe aspecte. Proprietatea unui element de a se prezenta sub mai multe forme cristaline sau și în stare amorfă se numește *alotropie*.

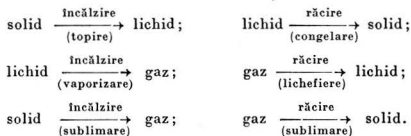
Forme alotrope avem la elementele: S; P; Sn; Se; O etc.

La corpurile compuse nu putem vorbi de alotropie, ci de polimorfism.

Substanțele în stare *lichidă* se caracterizează prin volum propriu, dar formă variabilă (iau forma vasului în care se află). Coeziunea dintre molecule este mică, din care cauză, moleculele au o mobilitate mare al cărui efect este fluiditatea. Cînd diametrul vaselor nu este prea mic, ele prezintă totdeauna o suprafață plană, orizontală. Lichidele se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăți fizice specifice, ca: culoare, greutate specifică, punct de fierbere și de congelare, tensiune superficială, indice de refracție etc.

Substanțele în stare *gazoasă* nu prezintă nici volum și nici formă proprie. Gazele sînt expansibile și compresibile ca o consecință a lipsei de coeziune (care practic la gaze este nulă). Diferitele gaze se deosebesc între ele prin: densitate, difuzibilitate, dar mai ales prin proprietățile lor chimice.

Substanțele pot trece de la o stare de agregare la alta. Această trecere se face cu absorbție sau cu dezvoltare de căldură, astfel:



C. SUBSTANȚA PURĂ

În natură, substanțele, de obicei, nu se găsesc în stare pură, ci amestecate. Amestecurile pot fi de două feluri:

— *Amestecuri omogene*, în care componentele sînt atît de intim amestecate, încît nu le putem distinge;

— *Amestecuri eterogene*, în care substanțele componente ale amestecului se pot distinge fie cu ochiul liber, fie cu un instrument optic de mărit.

În amestecurile omogene, proprietățile fizice sînt identice în toate direcțiile, iar în cele eterogene, proprietățile fizice sau și cele chimice variază brusc în direcții diferite, în masa substanței.

Dacă într-o substanță pe lingă proprietățile fizice și cele chimice sînt identice, în toate direcțiile, avem de a face cu o *substanță pură*.

Substanța pură, la rîndul ei, poate fi omogenă sau eterogenă, din punct de vedere chimic: în primul caz avem de-a face cu un *element chimic* (Cl_2 ; N_2 ; H_2 ; P_4 etc.), iar în al doilea caz, cu o *combinație chimică* sau substanță compusă (H_2SO_4 ; CaCO_3 ; NaOH etc.).

Substanțele pure, în anumite condiții date, au proprietăți fizice invariabile, ca de exemplu: punct de fierbere, punct de topire, densitate (la o anumită temperatură), căldură specifică, spectru optic etc. Aceste proprietăți fizice, exprimate numeric, se numesc *constantele* substanței respective. Aceste constante pot servi drept criterii de puritate, deoarece, spre deosebire de substanțele pure, amestecurile nu au constante, ci proprietăți fizice variabile, în funcție de compoziția lor procentuală. De exemplu: amestecurile solide nu au un punct de topire, ci un interval de topire, interval ce variază în funcție de compoziția amestecului solid.

D. LEGEA FAZELOR

Într-un amestec avem întotdeauna de-a face cu doi sau mai mulți componenți (constituenți independenți). Într-un amestec omogen, acești componenți sînt egal răspîndiți în toată masa sistemului, care are proprietăți fizice identice în toate direcțiile (exceptînd sistemele cristaline care prezintă fenomenul de anizotropie). În acest caz avem de-a face cu o fază, iar întregul sistem va fi un sistem monofazic.

Amestecurile eterogene conțin cel puțin două faze și, în general, sînt sisteme polifazice.

Prin faze se înțeleg acele părți omogene ale unui sistem eterogen care sînt separate unele de altele prin suprafețe distincte.

Nu numai amestecurile, dar și substanțele pure pot forma sisteme eterogene, datorită stărilor de agregare, a formelor polimorfe (pentru combinații) sau alotrope (pentru elemente) diferite sub care se pot prezenta.

De exemplu: apa chimic pură se poate prezenta sub toate cele trei stări de agregare: solidă (gheață), lichidă (apă) și gazoasă (vapori de apă). Astfel, un sistem format dintr-un singur component — apa — poate avea trei faze.

Sulful solid cristalizat poate forma două faze: sulf rhombic și sulf monoclinic. În total, sistemul format din componentul sulf poate avea patru faze: două faze solide, una lichidă și una gazoasă. Sistemul sare + apă, format din doi componenți, poate avea următoarele faze: sare nedizolvată, gheață (faza solidă), soluție de sare în apă (faza lichidă) și vapori de apă (faza gazoasă). Numărul fazelor care pot coexista în anumite condiții, într-un sistem, nu este nelimitat. Astfel, deși sistemul sulf poate avea patru faze, nu pot exista deodată mai mult de trei faze.

Numărul de faze, care se pot afla în echilibru într-un sistem eterogen, într-un anumit moment, este dat de legea fazelor, pe care W. Gibbs a formulat-o prin următoarea expresie:

$$V = C + 2 - F,$$

în care:

V este varianța sistemului sau grad de libertate, adică numărul parametrilor care caracterizează acest sistem, ce pot varia independent, fără ca prin aceasta să se schimbe echilibrul fazelor (adică fără ca prin aceasta să apară sau să dispară o fază);

C — numărul componenților sau constituenților independenți;

F — numărul fazelor;

2 — numărul variabilelor care determină sistemul, în cazul nostru 2.

Pentru ilustrarea legii fazelor luăm diagrama de stare a apei în sistemul pt (presiune în funcție de temperatură).

Apa, un corp pur, are un singur component. Deci, varianța sistemului „apă” va fi:

$$V = 1 + 2 - F = 3 - F.$$

În acest caz, în echilibru pot exista maximum 3 faze, deoarece: $V = 3 - 3 = 0$ (varianță cu valoare negativă nu există). Acestui caz îi corespunde punctul M; spunem că pentru acest punct, sistemul este invariant, deoarece nu putem varia nici presiunea, nici temperatura, întrucât în caz contrar ar dispărea cel puțin una din faze.

Dacă în sistemul considerat avem numai două faze, atunci: $V = 3 - 2 = 1$, sistemul va fi monovariant, deci putem varia fie temperatura, fie presiunea independent, în anumite limite, fără ca să se schimbe numărul fazelor.

Acestui caz îi corespund: liniile I (linia înghețării apei sau topirii gheții), II (linia fierberii apei sau condensării vaporilor) și III (linia sublimării gheții).

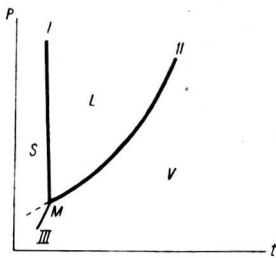


Fig. 1. Diagrama de stare a apei.

Dacă avem o singură fază, $F = 1$, sistemul devine bivariant, deoarece $V = 3 - 1 = 2$. În acest caz și temperatura și presiunea se pot alege arbitrar, iar pe diagramă, acestui caz îi corespund suprafețele: S (solid), L (lichid) și V (vapori).

E. SEPARAREA SUBSTANȚELOR PURE DIN AMESTECURI

De multe ori, în practică, avem nevoie de substanțe pure fie pentru stabilirea constantelor fizice, fie pentru stabilirea compoziției procentuale și a formulei empirice, pentru determinarea greutății moleculare sau atomice, pentru separarea izotopilor pentru unele sinteze de reactivi și, uneori, chiar în scopuri tehnice (obținerea seleniului chimic pur pentru semiconductori) etc.

Operațiile de separare a substanțelor dintr-un amestec se bazează pe diferențele dintre proprietățile lor fizice sau chimice. Astfel, metoda *distilării* se bazează pe diferența punctelor de fierbere, cea a *cristalizării* pe diferența de solubilitate în diverși solvenți, la fel cea de *dizolvare* etc.

Cu ajutorul acestor operații putem separa pe rând diferitele faze ale unui sistem, apoi componentele fazelor și astfel să ajungem la substanță pură. Substanțe perfect curate sînt foarte greu de obținut.

Pentru studierea proprietăților substanțelor avem două metode:

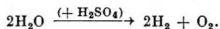
- a) metoda de analiză,
- b) metoda de sinteză.

Metoda de analiză constă în descompunerea substanței în părțile ei componente.

Analiza unui amestec se face prin metode fizice, amintite mai sus, sau prin metode chimice, cu ajutorul reactivilor. De cele mai multe ori se folosesc, succesiv, metode chimice și fizice.

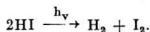
Pentru descompunerea substanțelor pure eterogene în substanțe pure omogene (elemente) se folosesc diferite forme de energie:

- 1) *Energie electrică* sau electroliză. De exemplu:



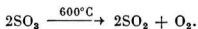
Prin trecerea unui curent continuu printr-un vas, în care avem apă acidulată cu acid sulfuric, la catod se degajă hidrogen, iar la anod oxigen.

- 2) *Energie luminoasă* — reacție fotochimică. De exemplu:



Prin acțiunea unei cuante de lumină, în special ultravioletă, acidul iodhidric se descompune în hidrogen și iod.

- 3) *Energie calorică* — reacție termică. De exemplu:



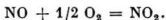
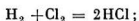
Sub acțiunea căldurii, la o temperatură de circa 600°C, trioxidul de sulf se descompune în bioxid de sulf și oxigen. Sînt o serie de substanțe foarte puțin stabile care se descompun ușor, chiar la o acțiune mai moderată de energie. Aceste substanțe se numesc *metastabile*.

A doua metodă de cercetare a substanțelor compuse este *sinteza*. Obținerea unei substanțe compuse din elemente se numește *sinteză*. Sinteza poate fi totală, dacă se pleacă de la elemente, sau parțială, dacă se pleacă de la alte substanțe compuse.

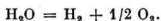
Procese chimice poartă numele de *reacții*.

Reacțiile chimice pe care le întîlnim în cursul operațiilor de analiză și sinteză se pot grupa în patru tipuri:

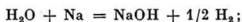
1) *Reacții de combinare*. De exemplu:



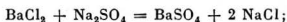
2) *Reacții de descompunere* (inverse reacțiilor de combinare). De exemplu:



3) *Reacții de substituție simplă*. De exemplu:



4) *Reacții de substituție dublă* (reacții de dublu schimb). De exemplu:



Capitolul III

TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ A MATERIEI

A. ATOMI ȘI MOLECULE

Din vechime, cercetătorii și-au pus problema dacă materia este continuă sau discontinuă, dacă ea se poate divide la infinit, pînă la dispariție sau nu.

Filozofii antici greci, bazîndu-se pe raționamente abstracte, au ajuns la concluzia justă că nu este posibilă divizarea materiei la infinit, deoarece la un moment dat materia ar dispărea, ar deveni nimic, ori din nimic nu se poate crea materia; deci divizibilitatea materiei merge pînă la o anumită limită. La limită obținem particule infime de materie care mai păstrează majoritatea proprietăților substanței din care au provenit și care nu mai pot fi divizate mai departe; ele s-au numit *atomi* (de la expresia greacă *atomos* — ceea ce nu se poate tăia).

În concepția actuală, modernă, noi înțelegem materia ca fiind constituită din particule mici, numite *molecule* care mai păstrează majoritatea proprietăților întregului din care au provenit.

Varietatea moleculelor este enorm de mare; ea se ridică la cifre de ordinul milioanelor.

Moleculele, la rândul lor, se pot divide în particule constituente, numite atomi. Atomii au proprietăți diferite de proprietățile moleculelor din care au provenit, chiar în cazul moleculelor constituite din atomi de același fel.

De exemplu: molecula azotului, N_2 , are proprietăți diferite de ale atomilor de azot, N. Pe cînd prima este inertă din punct de vedere chimic — cu oxigenul se combină doar la temperatura arcului voltaic $\sim 3000^\circ C$ — atomii de azot, dimpotrivă, sînt foarte reactivi, combinîndu-se cu ușurință cu majoritatea elementelor.

Cu toată varietatea mare a moleculelor, s-a observat mai demult că numărul atomilor constituenți ai moleculelor este relativ mic.

Astfel, pe vremea cînd Mendeleev, în anul 1869, își formula sistemul periodic al elementelor, nu erau cunoscute decît 62 de elemente. Astăzi s-a stabilit că în scoarța pămîntului avem 88 de elemente naturale, iar pe cale sintetică (e vorba de sinteze nucleare) s-au mai obținut încă 15 elemente (dintre care 11 elemente transuranice), ajungîndu-se la un total de 103 elemente.

Cele 15 elemente, obținute sintetic, au nucleii instabili, sînt radioactive și se descompun ușor. Astfel că, cele 88 de elemente aflate în scoarță, luate în aranjamente diferite în proporții diferite și așezate în mod diferit în spațiu, formează toată varietatea moleculelor existente.

Primul care a emis o teorie atomică a materiei, apropiată de concepția modernă despre materie, a fost Dalton (1766—1844), cam prin anul 1807. El a arătat că, materia în ultimă instanță este constituită din atomi și că atomii unui element se deosebesc de atomii altui element prin mărimea și greutatea lor. Dalton consideră atomii ca singurele particule constituente ale substanțelor.

În anul 1811 Avogadro face distincție între atomi și molecule. El consideră că *moleculele* sînt particulele cele mai mici din materie care mai păstrează proprietățile substanței din care au provenit, iar *atomii* sînt constituenții acestor molecule. El a denumit atomii „molecule elementare“, iar moleculele — „molecule integrante“, dar aceste denumiri au căzut.

Compoziția unei substanțe poate varia numai discontinuu prin pierderea sau cîștigarea cel puțin a unui atom. Atomii intră și ies din reacții, întregi; ei nu se divid în părți (în condițiile reacțiilor chimice. Excludem capitolul reacțiilor nucleare). Atomii sînt, atît mecanic cît și chimic, indivizibili.

Moleculele sînt indivizibile din punct de vedere mecanic, dar sînt divizibile chimic.

B. REPREZENTAREA ELEMENTELOR ȘI COMPUȘILOR CHIMICI

Pentru a reprezenta o substanță sau un element chimic, pînă la începutul secolului al XIX-lea se foloseau semnele cabalistice ale alchimistilor — semne care nu aveau nici o legătură cu compoziția chimică a moleculelor substanței respective; acestea erau semne abstracte, arbitrare.

Pentru a distinge un element de altul, chimistul suedez J.J. Berzelius (1779—1848) propune să se reprezinte, în mod convențional, atomii elementelor prin *simboluri* formate din litera inițială a denumirii latinești.

De exemplu:

Oxygenium	O	Nitrogenium	N
Hydrogenium	H	Sulfur	S
Phosphorus P etc.			

Pentru elementele care încep cu aceeași literă se notează cu primele două litere sau cu prima literă și cu o literă oarecare din denumirea latină a elementului. De exemplu:

Phosphorus	P	Platinum	Pt
Plumbum	Pb	Polonium	Po
Palladium	Pd	Protactinium	Pa
Praseodym	Pr	Plutonium	Pu

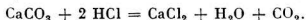
Simbolul unui element arată: din punct de vedere calitativ — felul elementului, iar din punct de vedere cantitativ — un atom din acel element.

Simbolurile elementelor, asociate între ele, reprezintă moleculele: O_2 ; H_2O ; H_2SO_4 etc. O astfel de reprezentare calitativă și cantitativă (prin coeficienți care arată raportul de combinare a elementului în moleculă) a moleculelor se numește *formulă chimică*. Formula unei substanțe arată o moleculă din acea substanță. De exemplu: H_2SO_4 este formula acidului sulfuric, care ne arată, din punct de vedere calitativ, că acidul sulfuric e format din atomi de hidrogen, sulf și oxigen, iar cantitativ că un atom de sulf se combină cu doi atomi de hidrogen și patru atomi de oxigen, pentru a forma molecule de acid sulfuric.

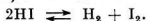
Cu ajutorul formulelor noi putem reprezenta și procesele chimice, adică *reacțiile chimice*. Pentru aceasta stabilim o egalitate numită *ecuație chimică*, în care partea stângă reprezintă substanțele care intră în reacție, iar partea dreaptă reprezintă substanțele care ies din reacție.

De exemplu:

Carbonatul de calciu, prin tratare cu acid clorhidric reacționează dând clorură de calciu, apă și bioxid de carbon. Aceasta se reprezintă astfel:



În cazul proceselor reversibile, în locul semnului egalității se pun două săgeți care indică mersul reacției în ambele sensuri:



C. RĂSPÎNDIREA ELEMENTELOR ÎN SCOARȚA PĂMÎNTULUI

Elementele sînt răspîndite în natură în mod diferit, în diferitele regiuni ale scoarței. Chimistului nu-i sînt accesibile decît acele elemente care se găsesc în *litosferă* (învelișul tare al pămîntului), pînă la o adîncime de circa 6000 m în *hidrosferă* (învelișul de apă: oceane, mări, lacuri, ape curgătoare) și în *atmosfera* (stratul gazos care înconjură planeta noastră), în care omul a pătruns la o înălțime de circa 2—300 km.

Prin noile cuceriri ale științei, azi se studiază părțile superioare ale atmosferei, ca și spațiul interplanetar, prin sateliți artificiali și rachete interplanetare.

Frecvența elementelor în cele 3 învelișuri ale scoarței este diferită de la element la element; astfel predomină elementele ușoare și mai ales cele cu număr de ordine par.

Admițind că scoarța pământului nu-și schimbă compoziția, pînă la o adîncime de circa 16 km sub nivelul mării, Clarck a stabilit frecvența elementelor în scoarță, aranjîndu-le în ordine descrescătoare în tabloul următor:

1. Oxigen	49,5 %	9. Hidrogen	0,87 %
2. Siliciu	25,7 %	10. Titan	0,58 %
3. Aluminiu	7,5 %	11. Clor	0,19 %
4. Fier	4,7 %	12. Fosfor	0,12 %
5. Calciu	3,39 %	13. Mangan	0,09 %
6. Sodiu	2,63 %	14. Carbon	0,08 %
7. Potasiu	2,40 %	15. Sulf	0,06 %
8. Magneziu	1,93 %	16. Bariu	0,04 %
		17. Crom	0,033 %
		18. Azot	0,030 %
	97,75 %		

Vedem, deci, că numai 8 elemente formează cea mai mare parte din scoarța pământului, iar 18 elemente formează mai mult de 99,8% din scoarță. Celelalte 70 de elemente, existente în natură, formează de-abia, toate laolaltă, 0,2% din scoarță. Dintre acestea fac parte o serie de elemente, ca: Cu; Zn; Pb; Sn etc. care, cu toate că sînt în cantitate foarte mică, au o importanță foarte mare pentru tehnică, chiar mai mare decît a siliciului, care se găsește răspîndit în cantitate foarte mare. Vedem deci că importanța diferitelor elemente, din punct de vedere practic, nu stă în nici un raport cu frecvența apariției lor în materia accesibilă nouă. Încă un exemplu în acest sens îl prezintă carbonul, care, deși este aparent foarte răspîndit (formează baza regnului animal și vegetal), totuși se găsește de-abia în proporție de 0,08% în scoarță. În ceea ce privește elementele mai puțin frecvente, ca: Cu; Zn; Pb; Sn; Ni; Au; Ag etc., care totuși au o largă întrebuințare, și se cunosc, majoritatea, încă din antichitate, acestea se găsesc numai în puține locuri în scoarța pământului, dar acolo unde se găsesc sînt concentrate în cantități mai mari (zăcăminte), de unde sînt ușor de exploatat.

Concentrarea elementelor are o însemnătate foarte mare pentru practică. Spre deosebire de elementele concentrate, elemente, ca: titan (care se găsește în cantitate relativ mare 0,58%) și galiu, deși sînt în cantitate mult mai mare în scoarță, se extrag foarte greu, cu randamente foarte mici, deoarece sînt egal răspîndite în toată scoarța.

Galiul, de exemplu, care însoțește aluminul, înlocuindu-l izomorf, se găsește doar în proporție de 0,001% în aceste minereuri.

D. STRUCTURA GLOBULUI PĂMÎNTESC

Din studiul densității scoarței pământului și al densității medii a pământului, precum și din studiul meteoriților și altele, s-au tras concluzii asupra structurii interiorului globului pămîntesc.

Se consideră că globul pământesc are trei zone principale, ale căror grosime și compoziție au fost determinate:

Zona I, în care este cuprinsă și scoarța pământului, are o grosime de 1200 km. Densitatea medie a stratului exterior (120 km) este cea mai mică (în jurul lui 2,5), deci aici s-au concentrat majoritatea elementelor ușoare;

Zona a II-a formează un alt înveliș, de circa 1700 km grosime (pe rază), înveliș care ar fi format din oxizi și sulfuri metalice. Din această cauză i s-a dat numele de *calcosferă* (calcos în grecește înseamnă minereu). Densitatea calcosferei este mai mare decât cea a scoarței (în jurul lui 4);

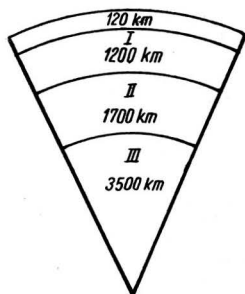


Fig. 2. Zonele componente ale globului pământesc.

Zona a III-a urmează sub calcosferă și se întinde pe o rază de 3500 km de la centrul pământului. Este sîmburele pământului. Din studiul densității pământului (care în medie este de 5,6) s-a determinat că densitatea sîmburelui trebuie să fie în jurul lui 8. Din analiza meteoritilor și altele, s-a dedus că sîmburele pământului ar fi format dintr-un aliaj de fier și nichel în proporție de 90% Fe și 10% Ni, supus la o presiune extraordinară și la o temperatură de circa 4000°C. În aceste condiții, aliajul acesta are într-adevăr densitatea de circa 8, ceea ce confirmă justetea supozițiilor.

Capitolul IV

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Reacțiile chimice decurg întotdeauna, conform următoarelor legi naturale fundamentale:

A. LEGEA CONSERVĂRII MATERIEI

(a mesei sau a greutateii)

Această lege spune că în decursul unei reacții chimice nici nu se pierde și nici nu se creează materie.

Luăm de exemplu o reacție de combinare: dacă o substanță *a* se combină cu o substanță *b* pentru a da o a treia substanță *c*, suma greutateilor lui *a* cu *b* este egală cu greutatea lui *c*.

$$a + b = c$$

Prin urmare: cînd un sistem de substanțe trece în alt sistem de substanțe, greutatea totală rămîne neschimbată.

Legea aceasta, intuită încă de către Empedocles, a fost descoperită de M.V. Lomonosov, în anul 1748, și a fost demonstrată experimental, pe mai multe cazuri, de către Lavoisier (1774), care a dat formularea plastică a acestei legi: „În natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci numai se transformă“.

Proba experimentală de înaltă precizie a acestei legi au făcut-o doi cercetători: H. Landolt (1908) și Rv. Eötvös (1909). Ei au lucrat cu o eroare de o miime de miligram, adică 10^{-6} g și au confirmat încă odată veridicitatea acestei legi.

Prin apariția teoriei relativității a lui Albert Einstein, legea conservării masei a fost aparent infirmată.

Trebuie să facem o distincție netă între materie și masă, masa fiind una din proprietățile materiei. Masa și energia sînt proprietăți fizice fundamentale ale sistemelor fizice.

Relația dată de Einstein:

$$E = m \cdot c^2,$$

în care E este energia, m masa și c viteza luminii, arată legătura reciprocă strînsă între masa și energia unui corp fără ca această legătură să implice și identitatea dintre ele. Această corelație între masă și energie nu trebuie să fie înțeleasă că masa se transformă în energie pură, în mișcare fără suport material. O astfel de interpretare greșită a acestei corelații a generat teze ale idealismului fizic, care teze, pornind de aici, duc la dematerializarea lumii și transformarea ei în energie pură.

Deci între masa și energia unui sistem fizic există o interdependență, ele reprezentînd două forme diferite de manifestare ale materiei. În consecință, legea conservării masei și legea conservării și transformării energiei pot fi cuprinse împreună în legea conservării masei și energiei, deci în legea conservării materiei.

Pentru ca creșterea sau descreșterea în mărime a masei să fie perceptibilă, este nevoie de o variație foarte mare de energie. Acest lucru are loc în reacțiile nucleare, cînd se eliberează cantități mari de energie care pe baza relației de mai sus, sub forma $m = \frac{E}{c^2}$, s-a calculat că circa 0,1% din masă se regăsește în energia degajată.

În condițiile reacțiilor chimice, cînd eliberarea (sau absorbția) de energie este de ordinul doar al sutelor de calorii, variația masei este atît de mică, încît ea cade cu mult în afara sensibilității balanțelor analitice, chiar a celor mai perfecte.

Astfel, dacă presupunem că într-o reacție chimică s-ar elibera o cantitate de energie calorică de 100 000 cal. (ceea ce depășește realitatea), aceasta

ar corespunde la o variație în greutate a maselor ce intră în reacție de ordinul $5 \cdot 10^{-9}$ g. Pentru aceasta, cântărirea ar trebui să se facă cu o precizie de 0,000001 mg, dar Landolt, în lucrările sale, a ajuns la o precizie de numai 0,003 mg.

Vedem dar că pentru condițiile în care decurg reacțiile chimice, legea conservării masei este perfect aplicabilă.

Descoperirea acestei legi a constituit primul pas în încercarea de a descrie cantitativ un proces chimic. Pe baza ei se pot construi ecuațiile chimice care reflectă mersul procesului chimic atât calitativ, cât și cantitativ. Descoperirea legii constanței masei a permis cercetătorilor stabilirea și a altor legi ale combinațiilor chimice.

B. LEGEA PROPORȚIILOR DEFINITE

S-a observat că, la descompunerea uneia și aceleiași substanțe, se obțin întotdeauna aceleași componente și în aceleași cantități. Pe baza acestor observații, J.L. Proust, în anul 1805, a enunțat a doua lege a combinațiilor chimice, care spune că:

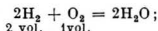
Două sau mai multe elemente se combină, dând aceeași substanță compusă, în raporturi de greutate limitate și constante.

Această lege se mai poate formula și astfel:

O substanță chimică oarecare este întotdeauna formată din aceleași elemente, unite în aceleași proporții de greutate. Sau:

Elementele se combină între ele în raporturi de greutate limitate și constante.

De exemplu: dacă un amestec de hidrogen și oxigen se aprinde cu ajutorul unei scinte electrice în eudiometrul Volta, întotdeauna se vor uni două volume de hidrogen cu un volum de oxigen, pentru a rezulta apă:



Considerind greutatea volumelor de gaze intrate în reacție la formarea apei, se constată că 1 parte hidrogen se combină cu 8 părți oxigen, dând 9 părți apă:



Raportul de greutate în care se combină hidrogenul cu oxigenul, pentru a ne da apă, este de 1 : 8.

Legea conservării masei este și ea respectată: $1 + 8 = 9$.

Oricum vom varia greutatea substanțelor inițiale, în speță a hidrogenului și a oxigenului, raportul de combinare rămâne constant 1 : 8. Astfel, dacă luăm 1 g hidrogen și 9 g oxigen, vom obține tot 9 grame de apă, iar 1 gram de oxigen va rămâne necombinat.

Proust a fost în mare polemică cu C.L. Berthollet, care susținea că: un corp compus nu are o compoziție constantă, ci compoziția lui variază după

condițiile în care s-a format întâmplător. Legea lui Proust a învins în această luptă, ea verificându-se în practică și devenind o lege universală.

Legea proporțiilor definite este parțial infirmată, în urma descoperirii izotopilor. Astfel, în unele cazuri pot intra într-o combinație un izotop mai greu, alături unul mai ușor; deci cantitățile care iau parte la formarea unui și aceluiași compus nu mai sînt riguros constante. Dacă lucrăm însă cu aceiași izotopi, legea rămîne perfect valabilă.

C. LEGEA PROPORȚIILOR MULTIPLE

Această lege se referă la cazul cînd din reacțiile între aceleași elemente rezultă combinații diferite.

De exemplu, dacă considerăm compuşii staniului cu oxigenul, vedem că într-un caz avem o combinație SnO , care conține 11,9% oxigen, iar în celălalt caz avem combinația SnO_2 , care conține 21,3% oxigen. Din aceste cifre, care indică procente de greutate ale oxigenului în cei doi oxizi considerați, nu rezultă nici o regularitate.

Dacă, însă, raportăm aceste cantități de oxigen la o aceeași cantitate de staniu, de exemplu la 100 g staniu, obținem următoarele:

în SnO la 100 g Sn se combină 13,5 g oxigen,

în SnO_2 la 100 g Sn se combină 27,0 g oxigen.

Raportul dintre cele două greutăți va fi: $13,5 : 27 = 1 : 2$, deci un raport de numere întregi mici.

Să luăm combinațiile azotului cu oxigenul (vezi tabela 1):

TABELA 1

Denumirea și formula chimică a combinației	Cantitatea de azot	Cantitatea de oxigen care corespunde cantității de 14 g azot	Raportul de combinație: N:O
Protoxid de azot N_2O	14	8	14 : (1×8)
Oxid de azot NO	14	16	14 : (2×8)
Trioxid de azot N_2O_3	14	24	14 : (3×8)
Bioxid de azot NO_2	14	32	14 : (4×8)
Pentoxid de azot N_2O_5	14	40	14 : (5×8)

Deci, cantitățile de oxigen, în cei cinci oxizi ai azotului, stau într-un raport simplu de numere mici și întregi 1, 2, 3, 4 și 5.

Dalton a studiat această regularitate la combinațiile de mai sus și la altele (CO și CO_2 ; CH_4 și C_2H_6 etc.) și a formulat în anul 1804 legea care-i poartă numele.

Cînd două elemente se combină pentru a da naștere la mai multe combinații, diferitele cantități dintr-un element, care se combină cu o aceeași cantitate din celălalt element, se găsesc în raporturi de greutate simple, exprimate prin numere întregi și mici: 1: 2: 3 etc.

Ca o consecință directă a legii proporțiilor definite și multiple este:

D. LEGEA PROPORȚIILOR ECHIVALENTE SAU LEGEA NUMERELOR PROPORȚIONALE

A fost enunțată de chimistul german J.B. Richter (1762—1807). Richter a determinat cantitățile de element care pot înlocui un alt element într-o combinație și a arătat că există anumite raporturi în greutate, în care aceste elemente se pot înlocui.

De exemplu: comparînd NaCl cu CuCl, constatăm că 23 g Na se combină cu 35,5 g Cl, care, la rîndul lui, se combină cu 63,6 g Cu. Deci: 23 g Na și 63,6 g Cu sînt echivalente, iar raportul lor este 23 : 63,6. Dacă se compară NaCl cu CuCl₂, atunci se găsește că 23 g Na sînt echivalente cu 31,8 g Cu, raportul echivalenților, aici, fiind 23 : 31,8. Cele două rapoarte de echivalenți se comportă ca numere întregi 1 : 2, rezultînd din rapoartele

$$\frac{23}{63,6} : \frac{23}{31,8} \text{ (schimbînd mezii } \frac{23}{23} : \frac{63,6}{31,8} = 1 : 2).$$

În urma acestor constatări, Richter a enunțat legea echivalenților, astfel:

Raportul greutăților a două elemente ce se pot înlocui reciproc în combinațiile chimice, posedă în general aceeași valoare. Greutățile corespunzătoare celor două elemente sînt echivalente. Rapoartele de echivalenți se comportă ca numere întregi.

Pentru a calcula cantitățile de element, care se pot înlocui în combinații, Richter a luat diferite elemente de comparație, obținînd rezultate foarte variate. De aceea a fost necesar un sistem de notație care să aibă la bază un element de comparație. Acest element a fost considerat hidrogenul, ca fiind cel mai ușor. De aici echivalentul unui element s-a considerat cantitatea în greutate din acel element, care se combină, sau poate înlocui în combinațiile sale o parte de hidrogen. De exemplu: greutățile Na; K; Ca; Ba, care înlocuiesc o parte de hidrogen, atunci cînd aceste elemente descompun apa, sînt pentru Na : 23, K : 39, Ba : 68,7, Ca : 20,04. Acestea sînt echivalenții sau numerele proporționale ale elementelor considerate.

Dacă greutatea echivalentă o exprimăm în grame, obținem un echivalent gram (sau g-val).

Raportul mai exact de combinare între H și O este de 1 : 7,94, deci echivalentul oxigenului este 7,94. Deoarece majoritatea elementelor se combină cu oxigenul și nu cu hidrogenul, s-a renunțat la etalonul de hidrogen și s-a luat ca termen de comparație pentru determinarea echivalenților oxigenul.

Pentru aceasta, echivalentul oxigenului s-a rotunjit pînă la 8 (greutatea lui atomică devenind 16) și s-a făcut raportul de combinare între oxigen și hidrogen, din care a rezultat pentru hidrogen greutatea echivalentă de 1,0078.

Unitatea de echivalență a devenit a 16-a parte din greutatea atomului de oxigen, iar greutatea echivalentă se definește ca fiind cantitatea dintr-un element care se combină sau poate înlocui în combinațiile sale 8 părți în greutate de oxigen. De exemplu: 23 g Na se combină cu 8 g oxigen; deci raportul de combinare este $\text{Na} : \text{O} = 23 : 8$, de unde echivalentul Na este 23. Elementele care dau cu un alt element mai multe combinații diferite (în care caz se aplică legea proporțiilor multiple) vor avea și echivalenți diferiți.

Legea proporțiilor echivalente, care stă la baza reacțiilor chimice, poate fi formulată altfel, și anume:

În reacțiile de substituție, un echivalent dintr-o substanță scoate din combinație exact un echivalent al altei substanțe. De exemplu:

Când într-o soluție de CuSO_4 se introduce un cui de fier, cuprul se depune pe fier în stare metalică și în același timp fierul trece în soluție. În acest caz, 28 g Fe vor înlocui 31,8 g Cu. Aceste cifre indică tocmai echivalenții fierului și cuprului.

Deci, întotdeauna, reacțiile chimice decurg ca reacții între echivalenți.

Capitolul V

LEGILE GAZELOR

Starea gazoasă a substanțelor se caracterizează prin lipsa totală de coeziune dintre molecule. Moleculele gazului se mișcă liber în volumul în care sînt cuprinse, ciocnindu-se între ele și de pereții vasului. Starea unui gaz se definește prin trei parametri:

— volumul, adică spațiul ocupat de moleculele gazului, care se notează cu v ;

— presiunea, adică forța raportată la suprafață cu care lovesc moleculele pereții vasului, și care, se notează cu p ;

— temperatura, care se notează cu t .

Variația acestor parametri care definesc starea unui gaz nu se face la întîmplare, arbitrar, ci urmează anumite legi. Aceste legi au fost descoperite succesiv de diferiți cercetători.

Astfel, primul care a studiat legile care guvernează gazele a fost englezul Robert Boyle. În 1662, el stabilește prima relație numerică dintre volum și presiune. Independent de el, francezul Mariotte, în anul 1679, stabilește aceeași relație care astăzi se cunoaște sub numele de:

1. Legea lui Boyle-Mariotte

Această lege ne arată că:

La temperatură constantă, volumul unui gaz careare variază invers proporțional cu presiunea la care este supus; sau, că: produsul dintre volumul și presiunea unui gaz este constant, dacă temperatura rămîne constantă.

Dacă notăm cu v_1 și v_2 volumele unui gaz la presiunile respective p_1 și p_2 , atunci avem:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \dots = \text{constant}$$

sau:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}.$$

De exemplu, dacă luăm un gaz oarecare și-l închidem într-un volum de $v_1 = 10$ l la o presiune de $p_1 = 1$ at, atunci produsul $v_1 p_1 = 10 \times 1 = 10$ l.at. Dacă comprimăm acest gaz, menținând temperatura constantă, la un volum de $v_2 = 5$ l, atunci presiunea p_2 va varia după relația:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1}{p_2};$$

de unde:

$$p_2 = p_1 \frac{v_1}{v_2} = 1 \frac{10}{5} = 2 \text{ at},$$

deci produsul $v_2 p_2 = 5 \times 2 = 10$ l.at = $v_1 p_1$ rămâne constant.

Dacă destindem gazul pînă la o presiune de $p_3 = 0,5$ at, atunci v_3 din relația $\frac{v_2}{v_3} = \frac{p_3}{p_2}$ va fi: $v_3 = v_2 \frac{p_2}{p_3} = 5 \frac{2}{0,5} = 20$ l, deci produsul $v_3 p_3 = 20 \times 0,5 = 10$ l.at = $v_1 p_1 = v_2 p_2$, deci $p_1 v_1 = p_2 v_2 = p_3 v_3 = \dots = \text{constant}$.

Această relație se poate reprezenta grafic, în sistemul $P.V.$ (fig. 3). Va rezulta o hiperbolă echilateră $p_1 v_1 = p_2 v_2$, deci $S_1 = S_2 = S_3$, ceea ce se verifică, deoarece suprafețele obținute S_1 , S_2 și S_3 sînt egale între ele.

Dacă ținem seama că masa unui gaz conținută în unitatea de volum este densitatea acelui gaz, atunci legea lui Boyle-Mariotte se mai poate formula și astfel:

Densitatea unui gaz este proporțională cu presiunea la temperatură constantă, sau raportul dintre densitatea unui gaz și presiunea pe care gazul o exercită este un număr constant, adică:

$$\frac{d}{p} = \frac{d'}{p'} = \frac{d''}{p''} = \dots = \frac{d^n}{p^n}.$$

Deci: densitatea variază direct proporțional cu presiunea, cu condiția ca temperatura să rămână neschimbată.

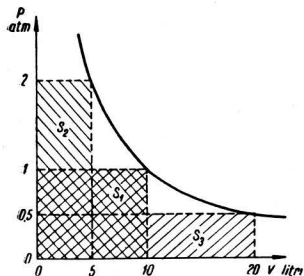


Fig. 3. Variația volumului unui gaz, funcție de presiune.

2. Legea lui Gay-Lussac sau Legea temperaturilor

O a doua lege a gazelor este aceea care stabilește legătura între volumul unui gaz și temperatura lui, când presiunea rămâne constantă și în mod analog pentru presiune când volumul rămâne constant.

În primul caz, dacă notăm volumul gazului la 0°C cu V_0 și cu V_t volumul aceluiași gaz la $t^{\circ}\text{C}$, avem următoarea relație:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t),$$

în care:

α este coeficientul de dilatare termică și care, la gaze, arată că: pentru fiecare grad de temperatură, volumul gazului variază cu $\frac{1}{273}$ sau 0,003667 din volumul său inițial.

Dacă temperatura crește cu $t^{\circ}\text{C}$, atunci volumul gazului va fi egal cu volumul inițial plus de atâtea ori a 273-a parte din volumul inițial, cu câte grade este mai mare $t^{\circ}\text{C}$ decât 0°C adică cu $\frac{V_0}{273} t$.

Binomul $(1 + \alpha t)$ se numește binom de dilatare termică.

De exemplu: un gaz oarecare are la 0°C un volum de $V_0 = 2\text{l}$.

Încălzim acest gaz la presiune constantă pînă la o temperatură de $t = 10^{\circ}\text{C}$. Volumul gazului se va mări, și după relația de mai sus vom avea:

$$V_t = 2 \left(1 + \frac{1}{273} 10 \right) = 2,0733 \text{ l}.$$

În mod similar s-a stabilit relația dintre presiune și temperatură când volumul rămâne constant și pentru care avem:

$$p_t = p_0 (1 + \beta t).$$

Ulterior s-a stabilit că β , coeficientul de tensiune (presiune), este egal cu α , coeficientul de dilatare termică, și expresia a luat forma:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t),$$

unde:

p_0 este presiunea gazului la 0°C ;

p_t = presiunea gazului la temperatura de $t^{\circ}\text{C}$;

$$\alpha = \frac{1}{273}.$$

Deci: pentru fiecare grad de temperatură, presiunea variază cu $\frac{1}{273}$ parte din presiunea inițială.

Legea temperaturilor la gaze a fost studiată de mai mulți cercetători: italianul Volta (1792), apoi Dalton (1801), fără a cunoaște lucrările lui Volta,

arată că volumul unui gaz variază cu temperatura; fizicianul francez J.L. Gay-Lussac (1778—1850) studiază un număr mare de gaze și generalizează legea temperaturilor, care este a doua lege a gazelor.

3. Gaze perfecte

Fizicianul francez J.B. Regnault (1810—1878), făcând determinări mai precise, a constatat că: valoarea lui α (a coeficientului de dilatare) variază de la gaz la gaz și că el mai depinde și de temperatura și presiunea de lucru. El stabilește valorile lui α pentru diferite gaze și constată următoarele:

Pentru gazele care se lichefiază la temperaturi foarte joase, valoarea lui α este aproape constantă: $\frac{1}{273} = 0,003667$, de exemplu:

pentru hidrogen,	care se lichefiază la -253°C ,	$\alpha = 0,003661$;
pentru azot,	care se lichefiază la -196°C ,	$\alpha = 0,003668$;
pentru oxigen,	care se lichefiază la -183°C ,	$\alpha = 0,003674$;
pentru aer,	care se lichefiază la -194°C ,	$\alpha = 0,003670$;
pentru oxid de carbon,	care se lichefiază la $-191,5^{\circ}\text{C}$,	$\alpha = 0,003669$.

Pentru gazele care au punctul de fierbere mai aproape de temperatura ordinară, coeficientul este cu atât mai mare cu cât gazele sînt mai aproape de condițiile de lichefiere. De exemplu:

pentru bioxidul de carbon,	care se lichefiază la $-78,5^{\circ}\text{C}$,	$\alpha = 0,003710$;
pentru protoxidul de azot,	care se lichefiază la $-88,5^{\circ}\text{C}$,	$\alpha = 0,003719$;
pentru bioxidul de sulf,	care se lichefiază la -10°C ,	$\alpha = 0,003903$.

La temperaturi înalte, îndepărtate de temperaturile de lichefiere, valoarea lui α începe să se apropie de valoarea lui normală $\frac{1}{273}$, aproape pentru toate gazele.

La hidrogen și heliu, această valoare este chiar depășită, α fiind mai mic decît $\frac{1}{273}$. Regnault a numit aceste gaze mai mult ca perfecte.

Aceste cazuri sînt abateri de la legea lui Volta-Gay-Lussac.

Considerînd legea lui Boyle-Mariotte, Regnault constată experimental că, dacă $p_1 > p$ atunci avem:

$$a) \text{ pentru gazele ideale } \frac{pv}{p_1v_1} = 1;$$

$$b) \text{ pentru gazele reale } \frac{pv}{p_1v_1} > 1;$$

$$c) \text{ pentru gazele mai mult ca perfecte (hidrogen și heliu) } \frac{pv}{p_1v_1} < 1.$$

De aici reiese că: toate gazele, afară de H și He, se comprimă mai mult decît o cere legea lui Boyle-Mariotte și de fapt nu se cunoaște nici un gaz care să urmeze întru totul această lege și cea a lui Volta-Gay-Lussac în toate condițiile experimentale; de aceea ele sînt considerate ca *legi ideale limită*. Spre

deosebire de gazele ideale, care urmează legile ideale ale gazelor, în natură avem de-a face cu gaze *reale*.

Dacă facem graficul variației produsului dintre volum și presiune, în funcție de presiune, pentru gazele ideale ar trebui să avem o constantă, adică o linie paralelă cu axa presiunilor. În realitate, gazele „mai mult ca perfecte” cresc liniar, iar pentru gazele reale se obține o curbă cu un minimum. Acest minimum se deplasează în funcție de temperatură. Câteva tipuri de astfel de curbe sînt date în figura 4.

Vedem că fiecare gaz în anumite condiții se comportă ca un gaz ideal (cînd curba intersectează linia gazelor ideale).

Concluzii: Gazele reale se apropie de condițiile limită, adică de gazele ideale, la presiuni cît mai mici și la temperaturi cît mai mari. Explicația acestor abateri ale gazelor reale de la legile ideale ale gazelor ne-o dă teoria cinetică a gazelor.

Teoria cinetică a gazelor a fost fondată în anul 1857 de către Clausius.

Să considerăm că avem într-un volum oarecare de gaz un număr oarecare de molecule. Considerăm moleculele sferice. Între molecule avem spațiu gol-vid, în care ele se mișcă neîntreput, independent unele de altele, ciocnindu-se însă neîncetat. Ciocnirile dintre moleculele gazului, precum și cele dintre moleculele gazului și pereții vasului le considerăm perfect elastice (adică moleculele nu suferă deformări în urma ciocnirii). În urma ciocnirilor, moleculele își transmit una alteia energie, energia totală rămînînd neschimbată. Energia aceasta de mișcare a moleculelor s-a numit *forța vie de mișcare*. Forța vie de mișcare a moleculelor (pe care astăzi o numim energie cinetică) depinde numai de temperatură, ea variînd proporțional cu variația temperaturii. Forța vie a fiecărei molecule în parte nu se poate determina, deoarece ea se schimbă mereu, dar se poate determina forța vie de mișcare medie a tuturor moleculelor considerate, din expresia:

$$F = \frac{mu^2}{2},$$

în care:

F este forța vie de mișcare;

m — masa moleculelor de gaz;

u — viteza medie de mișcare a moleculelor gazului.

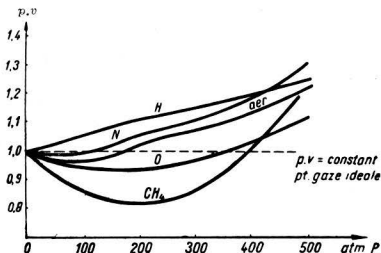


Fig. 4. Variația produsului $p.v.$ funcție de p .

Deoarece moleculele se pot mișca în toate direcțiile cu viteze variate, spunem că ele au o mișcare *dezordonată*.

Între două ciocniri, o moleculă parcurge așa-numitul „drum liber“, care este liniar, deoarece se face fără pierdere de energie. Ciocnirea moleculelor gazului de pereții vasului o percepem ca presiune. Cu cât numărul ciocnirilor este mai mare, cu atât presiunea va fi mai mare. Cu cât vor fi mai multe molecule în unitatea de volum, cu atât ciocnirile vor fi mai dese, deci presiunea va fi mai mare. Dar numărul de molecule în unitatea de volum nu este altceva decât densitatea. Deci densitatea variază direct proporțional cu presiunea. Dar tot densitatea variază invers proporțional cu volumul, deci implicit și presiunea va varia invers proporțional cu volumul. Astfel, legea lui Boyle-Mariotte își găsește explicația cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor.

Teoria cinetică a gazelor explică și expansibilitatea (difuziunea) gazelor, tot cu ajutorul forței vii de mișcare pe care o posedă moleculele.

Dacă avem un gaz oarecare, într-un volum V , moleculele gazului se mișcă liber, ocupînd întreg volumul. Dacă deplasăm unul din pereții vasului, astfel ca volumul să crească cu ΔV , după un timp moleculele gazului vor ocupa și noul spațiu, deci ele difuzează. Difuziunea și expansibilitatea se datoresc mișcării moleculelor.

Forța vie de mișcare sau energia cinetică a unui gaz este direct proporțională cu temperatura absolută. Dacă încălzim un gaz, cantitatea de energie calorică este înmagazinată de moleculele gazului, care-și măresc viteza (deoarece m rămîne constantă). De aici natura căldurii se poate identifica cu forța vie de mișcare sau energia cinetică a moleculelor.

Moleculele materiei în stare lichidă sau solidă au de asemenea forță vie de mișcare.

La lichide, la care forța vie de mișcare lucrează în sens contrar cu coeziunea, moleculele alunecă una peste alta, din care cauză lichidele nu-și pot păstra o formă proprie, ci iau forma vasului în care se află, deci au mobilitate. La corpurile solide, forța vie de mișcare a moleculelor are o valoare mult mai mică și coeziunea apropie moleculele. De aceea corpurile solide au formă proprie, duritate și rezistență la rupere.

4. Legea generală a gazelor

Prin îmbinarea legilor studiate mai sus, considerînd variația concomitentă a celor trei parametri ai sistemului gazos (presiune, volum și temperatură), s-a stabilit ecuația generală a gazelor, care are următoarea expresie:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t).$$

Prin urmare: produsul dintre volumul și presiunea unei cantități determinate dintr-un gaz oarecare la o temperatură $t^\circ\text{C}$ este egal cu produsul dintre volumul și presiunea aceluiași gaz la 0°C înmulțit cu binomul de dilatație.

Din această relație se pot trage o serie de consecințe interesante:

a) Înlocuind pe α cu valoarea sa $\frac{1}{273}$ și considerînd că am încălzit volumul de gaz de la 0°C la 273°C , vom avea:

$$pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{1}{273} \cdot 273\right) = 2 p_0 v_0.$$

Deci, dacă ridicăm temperatura unui gaz de la 0°C la 273°C , produsul dintre presiune și volum se dublează față de produsul la 0°C .

b) Dacă răcim gazul pînă la $t = -273^\circ\text{C}$, vom avea:

$$pv = p_0 v_0 \left[1 + \frac{1}{273} (-273)\right] = p_0 v_0 = 0,$$

deci, la -273°C , $pv = 0$.

Pentru ca produsul dintre volum și presiune să fie nul, trebuie ca cel puțin unul din cei doi factori să fie egal cu zero.

Deoarece volumul nu poate fi nul, căci ar însemna să se distrugă și să dispară materia însăși, ceea ce este contrar legii conservării materiei, atunci rezultă că numai presiunea poate fi egală cu zero. Prin urmare, dacă la -273°C nu mai există presiune, înseamnă că la această temperatură materia, de orice natură ar fi, nu mai are nici o tensiune de vapori (nu mai emite vapori). La -273°C ecuația gazelor se anulează; ea nu mai poate fi aplicată, deoarece nu mai avem stare gazoasă.

Nemaiavînd presiune, înseamnă că nu mai avem nici mișcarea moleculelor, deci nici temperatură mai joasă de -273°C nu putem avea. Din această cauză, temperatura de -273°C a fost numită *zero absolut*, iar temperaturile măsurate de la acest zero absolut se numesc temperaturi absolute și se notează cu T .

Temperaturile exprimate în grade absolute au întotdeauna semnul pozitiv.

Apropiindu-se de această temperatură, moleculele gazului își încetinesc mișcarea (datorită micșorării forței vii sau energiei cinetice) și sînt supuse forței de gravitație care le trage în jos. Moleculele cad, se apropie una de cealaltă, între ele ia naștere forța de coeziune și gazul se lichefiază, apoi se solidifică.

Pe măsură ce coborîm temperatura, moleculele se apropie din ce în ce mai mult, iar la -273°C ele ocupă numai covolumul lor, adică volumul propriu al moleculelor plus spațiul dintre molecule care nu mai poate fi ocupat, datorită formei proprii a moleculelor care nu se pot deforma. De exemplu, dacă considerăm moleculele ca fiind sferice, covolumul molecular va fi ca volumul ocupat în figura 5.

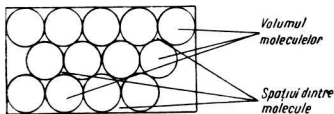


Fig. 5. Spațiul ocupat de molecule la -273°C .

Kelvin a dat scara temperaturilor absolute. O temperatură exprimată în grade centigrade (Celsius) putem s-o transformăm în grade absolute adăugându-i cifra 273.

$$\begin{aligned} T &= t + 273; \\ t &= T - 273; \\ -273^{\circ}\text{C} &= 0^{\circ}\text{K}; \\ 0^{\circ}\text{C} &= +273^{\circ}\text{K}. \end{aligned}$$

Dacă în ecuația generală a gazelor facem următoarele operații:

$$pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{p_0 v_0}{273} (273 + t)$$

și dacă înlocuim $273 + t = T$, temperatura absolută, atunci:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T.$$

Pentru o cantitate oarecare de gaz, $p_0 v_0$ este constant, 273 de asemenea este o constantă, atunci raportul $p_0 v_0 / 273$ este o constantă, care se notează cu R , iar ecuația generală a gazelor devine:

$$pv = RT.$$

R se numește *constantă gazelor*.

Din ecuația de mai sus reiese că produsul dintre presiunea și volumul unui gaz este proporțională cu temperatura absolută.

Dacă variem presiunea sau volumul unui gaz, menținând temperatura constantă, atunci vom avea:

$$T = \text{constant}, \quad R = \text{constant},$$

deci:

$$pv = \text{constant}.$$

Legea lui Boyle-Mariotte își găsește încă o verificare:

5. Legea volumelor a lui Gay-Lussac

Gay-Lussac, cercetînd combinarea substanțelor gazoase, a stabilit și enunțat (1808—1809) legea proporțiilor definite în volume, care se poate enunța astfel:

Cînd două gaze se combină, există un raport simplu între volumele gazelor ce reacționează și volumul substanței gazoase formate. Dacă combi-

nația rezultată este gazoasă, reacția se face în general cu contracție de volum și uneori cu constanță de volum. De exemplu:

1 volum de clor cu 1 volum de hidrogen = 2 volume de HCl gazos;

1 volum de oxigen cu 2 volume de hidrogen = 2 volume de H_2O gazos;

1 volum de azot cu 3 volume de hidrogen = 2 volume de NH_3 gazos.

Această lege este valabilă, desigur, dacă măsurarea volumelor—înainte și după reacție—se face în aceleași condiții de temperatură și presiune.

Legea volumelor lui Gay-Lussac are același sens cu legea echivalențelor (care însă, spre deosebire de legea lui Gay—Lussac, se referă la greutatea care intră în joc). Amîndouă sînt legi de discontinuitate, ceea ce arată că materia trebuie să aibă o structură discontinuă, corpusculară sau atomică.

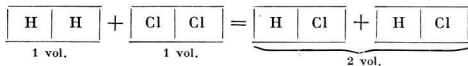
6. Legea lui Avogadro

Pentru a explica legea combinării în volume a gazelor (legea lui Gay-Lussac), fizicianul italian A. Avogadro a emis în anul 1811 următoarea ipoteză:

Volume egale de gaze diferite, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule.

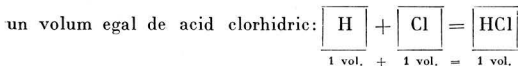
Această ipoteză la început nu a fost luată în seamă, fiind greșit interpretată; de-abia prin anul 1860 a fost explicată în mod clar de către S. Cannizzaro și de atunci ea este considerată ca o lege naturală care se cunoaște sub numele de legea lui Avogadro. Cannizzaro ajunge la concluzia că: moleculele celor mai importante gaze elementare (H, O, N, Cl etc.) sînt biatomice.

Pentru a demonstra această presupunere el se folosește de niște scheme simple, de exemplu în cazul formării acidului clorhidric din elemente:



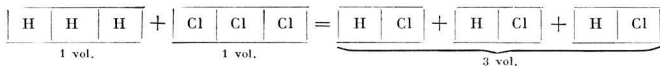
Apoi face următorul raționament:

Să presupunem că avem molecule monoatomice. În acest caz, luînd volume egale de H și de Cl (în condiții egale) acestea, după legea lui Avogadro, conțin un număr egal de molecule și prin combinarea lor ar trebui să obținem



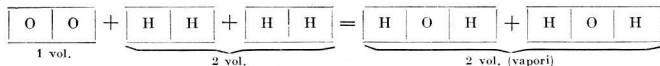
dar noi obținem două volume. Dar ca să obținem două volume, trebuie să preexiste cîte 2 atomi de H în moleculele luate în volumul considerat și cîte 2 atomi de Cl în moleculele din volumul de clor luat și acest lucru nu se poate explica decît admitînd că moleculele gazului sînt biatomice.

Considerînd mai departe că moleculele ar conține mai mulți atomi, de exemplu ar fi triatomice, am avea următoarea schemă:



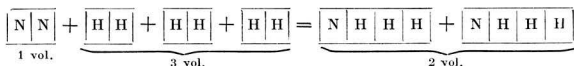
Deci din două volume vom obține 3 volume de acid clorhidric, ceea ce nu se întîmplă în realitate, căci întotdeauna obținem două volume.

Cu ajutorul acestui raționament simplu ajungem la concluzia că moleculele de H și de Cl sînt biatomice. Analog se procedează și pentru celelalte gaze:



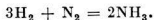
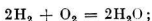
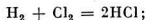
Combinînd oxigen cu hidrogen, a cărui moleculă s-a stabilit că este biatomică, s-a dedus că și molecula oxigenului este tot biatomică.

La fel s-a procedat și pentru azot:



Deci și molecula de azot este biatomică.

Analog s-a determinat, în mod empiric, că moleculele tuturor gazelor uzuale sînt biatomice. Mai tîrziu, prin metode fizice, independente de reacțiile chimice, s-a ajuns la confirmarea biatomicității moleculelor gazoase. Deci reacțiile dintre aceste gaze se vor reprezenta prin următoarele ecuații:



Studiînd gazele, s-a ajuns la metode de măsurare a greutății moleculare a gazelor.

Greutatea moleculară este o cifră de raport rezultată din raportarea greutății unei molecule oarecare la greutatea altei molecule (sau a unei fracțiuni din greutatea ei), care a fost luată drept unitate.

La început, drept unitate, s-a luat greutatea atomului de hidrogen. În acest caz, atomul de oxigen este de 15,88 ori mai greu. Din motive practice s-a convenit să se rotunjească greutatea atomului de oxigen la 16,00 și s-a luat ca unitate $\frac{1}{16}$ parte din greutatea atomului de oxigen, greutatea atomului de hidrogen, devenind prin aceasta 1,0078.

De aici, greutatea moleculară este cifra care ne arată de câte ori greutatea unei molecule este mai mare decât a 16-a parte din greutatea atomului de oxigen.

Greutatea moleculară a oxigenului este 32, deoarece molecula oxigenului este biatomică.

Greutatea moleculară, exprimată în grame, poartă numele de *moleculă-gram* sau, mai simplu, *mol* și reprezintă cantitatea în grame a unei substanțe care corespunde greutateii moleculare.

Dacă luăm un mol dintr-o substanță oarecare și o aducem în stare gazoasă, în anumite condiții de temperatură și presiune, acest gaz va ocupa un volum oarecare v . Dacă luăm un mol-gram dintr-o altă substanță și o aducem în stare gazoasă, în aceleași condiții de temperatură și presiune, ca și în primul caz, vom obține același volum de gaz. Dar după legea lui Avogadro, volume egale de gaz, în condiții egale, conțin un număr egal de molecule. De aici se poate trage concluzia că un gram-mol de substanță, în orice stare s-ar afla, conține întotdeauna același număr de molecule.

Loschmidt a calculat acest număr și l-a denumit, în cinstea lui Avogadro, „numărul lui Avogadro” care se notează cu N :

$$N = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Numărul N a fost determinat pe căi diferite, independente unele de altele, care au dat același rezultat.

Cunoscând greutatea moleculară relativă a unei substanțe și numărul N al lui Avogadro, se poate calcula greutatea reală a moleculelor astfel:

$$m = \frac{M}{N},$$

unde:

m este greutatea reală a moleculei;

M — greutatea moleculară relativă;

N — $6,02 \cdot 10^{23}$, numărul lui Avogadro.

De exemplu: pentru hidrogen

$$M = 2,016, \text{ deci } m = \frac{2,016}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,32 \cdot 10^{-24} \text{ grame.}$$

Considerînd că molecula de hidrogen este sferică, se poate calcula valoarea aproximativă a razei sale. S-a găsit că diametrul moleculei de hidrogen este egal cu $14 \cdot 10^{-8}$ mm.

O altă mărime importantă, pe care o putem deduce din legile gazelor este volumul pe care-l ocupă un mol dintr-un gaz oarecare la 0°C și 760 mm Hg și care se numește *volum molecular*. Volumul molecular are aceeași valoare pentru toate gazele, după cum rezultă din legea lui Avogadro, și se determină printr-un calcul simplu. De exemplu, pentru hidrogen: 1 mol de hidrogen

cîntărește 2,0156 g; 1 litru de hidrogen la 0°C și 760 mm Hg cîntărește 0,08987 g. Atunci la 0°C și 760 mm Hg, un mol de hidrogen ocupă un volum de: $\frac{2,0156}{0,08987} = 22,428$ litri.

Pentru oxigen se obțin 22,395 l, pentru azot 22,404 l, iar în medie rezultă 22,409 l sau, rotunjit, se consideră 22,41 l în condiții normale de temperatură și presiune (0°C și 760 mm Hg).

Volumul molecular o dată stabilit, se poate calcula cu ușurință, cu ajutorul lui, greutatea moleculară a substanțelor în stare gazoasă, cu condiția să determinăm greutatea unui litru de gaz: $M = 22,4 \times g$. De asemenea este ușor de înțeles că pentru substanța a cărei greutate moleculară o cunoaștem se poate calcula greutatea unui litru: $g = \frac{M}{22,4}$.

7. Valorile numerice ale lui R — constanta gazelor

În ecuația generală a gazelor:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T = RT.$$

Dacă considerăm $p_0 = 1$ at și $v_0 = 22,41$ l, atunci

$$\frac{p_0 v_0}{273} = 0,0820 \text{ lat/grad, deci:}$$

$$R = 0,0820 \text{ lat/grad.}$$

Din această relație rezultă că R reprezintă un lucru mecanic deoarece $\frac{v_0}{273}$ reprezintă creșterea volumului inițial pentru fiecare grad de temperatură, iar p_0 este presiunea ce trebuie învinsă de fiecare punct al suprafeței volumului ce se dilată.

Fiecare punct al suprafeței volumului, în timpul dilatării, va descrie un drum d , învingînd o forță F (fig. 6).

Deci lucrul mecanic va fi: $L = F d$.

În cazul nostru $F = p_0$; $d = \frac{v_0}{273}$. Deci:

R se mai poate exprima și în $\text{g} \times \text{cm}$.

Dacă exprimăm presiunea în g/cm^2 , avem: $p_0 = 1 \text{ at} = 1033 \text{ g/cm}^2$, și R devine:

$$R = \frac{1033 \times 22,412}{273} = 84,810 \text{ g cm/grad.}$$

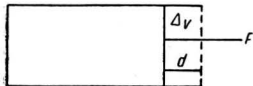


Fig. 6. Lucrul mecanic efectuat în cazul dilatării unui gaz.

Dacă convertim unitățile mecanice în unități calorice, vom avea:

$$R = \frac{84810}{42690} = 1,986 \text{ cal/grad},$$

unde:

42 690 = echivalentul mecanic al caloriei.

Exprimînd R în ergi, vom obține:

$$R = \frac{1033 \times 981 \times 22,412}{273} = 83193 \times 10^3 \text{ ergi},$$

unde am exprimat $1 \text{ g} = 981 \text{ dyne} \simeq 10^3$.

Ecuția generală a gazelor $pv = RT$, în care R poate lua una din valorile de mai sus, se referă la 1 mol de gaz (deoarece am luat $v_0 = 22,41 \text{ l}$) și, în acest caz, v este tocmai volumul molecular al gazului. Dacă însă într-un volum oarecare v (în litri) se află n moli de gaz, atunci ecuația gazelor ia forma generală:

$$pv = nRT.$$

În unele cazuri, produsul nR se notează cu K și este de asemenea o constantă. Această constantă K , ca și presiunea p , pentru un volum oarecare v de gaz la o temperatură T depinde numai de numărul de molecule și nu de felul moleculelor. Adică, dacă vom avea două gaze diferite cu un număr egal de n molecule închise într-un volum egal v la o temperatură T , ele vor avea aceeași presiune. Avînd aceeași presiune, înseamnă că energia cinetică medie a moleculelor $\frac{mu^2}{2}$ va fi egală pentru gazele considerate. Dar dacă unul din gaze este, de exemplu, hidrogen, iar celălalt oxigen, masa lor diferă cu mult una de cealaltă. Deci cu alte cuvinte vedem că moleculele de gaz mai grele acționează cu aceeași presiune asupra pereților vasului ca și un număr egal de molecule mai ușoare. Aceasta este posibil numai dacă viteza medie de mișcare a moleculelor u este diferită, și anume, la moleculele mai grele ea va fi mai mică decît la cele mai ușoare.

Astfel avem vitezele medii de mișcare ale moleculelor pentru hidrogen: $u = 1760 \text{ m/s}$; iar pentru oxigen: $u = 440 \text{ m/s}$.

8. Ecuția lui Van der Waals

Considerentele de pînă acum, asupra gazelor, au fost făcute pentru cazurile limită, adică în domeniul unde legile ideale ale gazelor sînt aplicabile (la presiuni mici și temperaturi ridicate).

Pentru gazele reale, adică pentru domeniile unde legile ideale ale gazelor nu se aplică, se impun o serie de corecții acestor legi ideale, datorită comportării deosebite a gazelor reale.

Diferiți cercetători au făcut o serie întreagă de încercări pentru a aduce legile ideale ale gazelor într-o formă aplicabilă gazelor reale. Dintre aceștia, Van der Waals a găsit o relație care reflectă cel mai îndeaproape realitatea.

Ecuatia lui Van der Waals are următoarea formă:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

în care:

$\frac{a}{v^2}$ este un termen variabil, în funcție de volumul în care se găsește acel gaz și reprezintă corecția pentru atracția dintre molecule, atracție care apropie moleculele, lucrând astfel în același sens cu presiunea p , exercitată din afară asupra moleculelor. De aceea, această corecție se adaugă la p .

Forța de atracție dintre molecule este proporțională cu pătratul densității sau invers proporțională cu pătratul volumului:

a este coeficientul de proporționalitate;

b este o constantă specifică fiecărui gaz și reprezintă covolumul gazului. Acest covolum nu poate fi anulat, oricât am comprima gazul. El se mai poate defini ca fiind volumul pe care tind să-l ocupe moleculele gazului când presiunea tinde spre infinit.

Cercetînd domeniul de aplicare al acestei ecuații, obținem următoarele:

Cazul 1. Comprimăm un gaz oarecare la o presiune foarte mare de ordinul 2 000—3 000 at. În acest caz, volumul ocupat de moleculele gazului va fi foarte mic și raportul $\frac{a}{v^2}$ va fi mare, deci nu se va putea neglija. La fel și b .

Volumul propriu al moleculelor va fi relativ mare față de v . În acest caz, vom aplica formula:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Cazul 2. Destindem volumul de gaz. Presiunea p va fi foarte mică, volumul v foarte mare. În acest caz, $\frac{a}{v^2}$ va fi un număr foarte mic, deci neglijabil; la fel și b va fi relativ mic față de v , deci în acest caz vom avea de aplicat formula:

$$pv = RT,$$

adică avem un caz limită, în care legea ideală a gazelor funcționează fără erori prea mari.

Ecuatia lui Van der Waals, deși este aplicabilă într-un domeniu larg, nu concordă perfect cu datele experimentale. Totuși, ne dă posibilitatea să facem calcule aproximative în domeniile în care legea ideală a gazelor ne dă erori mari.

9. Amestecuri de gaze

Pînă acum am tratat legile care se refereau la cazurile cînd un singur gaz ocupa un volum oarecare. Comportarea gazelor în amestec a fost cercetată de Dalton, care a enunțat următoarea lege asupra amestecurilor de gaze:

Presiunea pe care o exercită un amestec de gaze diferite pe pereții vasului în care sînt închise este egală cu suma presiunilor pe care le-ar exercita gazele izolate cînd ele ar umple singure acel vas.

Cu alte cuvinte, într-un amestec de gaze, fiecare gaz apasă ca și cum ar fi singur.

Pentru cazul cînd volumul se menține constant, putem scrie că presiunea totală:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

P este egală cu suma presiunilor parțiale p_1, p_2, p_3 etc., în care presiune parțială numim tocmai presiunea corespunzătoare unui singur gaz din amestec.

Cînd se menține presiunea constantă, volumul amestecului de gaze este egal cu suma volumelor parțiale:

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

Legea este valabilă cu condiția ca componentele amestecului să nu reacționeze între ele, deoarece combinarea în volume a gazelor urmează alte legi.

10. Lichefierea gazelor

S-a observat că, cu ajutorul operațiilor de comprimare și răcire, se pot lichefia o serie întreagă de gaze.

Încă de la sfîrșitul secolului al XVIII-lea s-a cercetat posibilitatea de lichefiere a gazelor, însă un studiu sistematic a fost întreprins de-abia de fizicianul englez Faraday (1823). El a reușit să lichefiezze multe gaze și a arătat că nu există diferență esențială între vapori și gaze, cum se credea înainte. Astfel, cu ajutorul comprimării și răcirii, s-au lichefiat gaze, ca: SO_2 ; NH_3 ; CO_2 ; Cl_2 etc.

Prin comprimare, moleculele gazului se pot apropia pînă cînd ele ocupă covolumul respectiv. Între molecule se nasc forțe de atracție-coeziune și gazul se lichefiază. Unele gaze se lichefiază mai ușor, altele mai greu. Unele gaze, cum sînt: oxigenul, azotul, hidrogenul nu s-au putut lichefia, chiar la o presiune de peste 3 000 de atmosfere. Atunci s-a emis ipoteza că există două feluri de gaze:

- 1) gaze coercibile, care se pot lichefia și
- 2) gaze necoercibile, care nu se pot lichefia, sau gaze permanente.

Fizicianul Andrews, în anul 1869, răsturnă această ipoteză, deoarece el observă că și CO_2 , un gaz coercibil, devine permanent atunci cînd este menținut la o temperatură mai mare de 31°C . S-a observat apoi că și alte gaze

lichefiabile devin permanente, când temperatura la care se exercită o presiune oricât de mare trece de o anumită limită, diferită de la gaz la gaz.

Deci: fiecare gaz are o temperatură limită, peste care el nu se mai poate lichefia, oricât de mare ar fi presiunea exercitată din afară. Această temperatură Andrews a numit-o *temperatură critică*.

Dăm ca exemplu temperatura critică sau „punctul absolut de fierbere” pentru câteva substanțe:

apă	—	+358°C;
C ₂	—	+31°C;
N ₂	—	-146°C;
H ₂	—	-243°C.

Fiecărei temperaturi critice îi corespunde și o presiune anumită de vapori, denumită prin analogie, *presiune critică*.

Metoda care a permis lichefierea gazelor, considerate necoercibile, a fost o metodă fizică: detenta.

Destinderea (sau detenta) unui gaz de la o presiune p , foarte mare (de ordinul sutelor sau miilor de atmosfere) la o presiune mică p_2 (de ordinul zecilor de atmosfere) este însoțită de o scădere mare de temperatură, circa 100°C.

Prin comprimări, răcirii și apoi destinderi succesive se pot lichefia toate gazele. Astfel, s-au lichefiat: aerul, hidrogenul și ultimul a fost heliul, a cărui temperatură critică este -267°, 9, la o presiune de 25 atmosfere.

Astăzi lichefierea gazelor s-a extins pe scară largă, industrială. Agregatele care se folosesc pentru lichefierea diferitelor gaze se bazează pe diferite principii de construcție date de cercetători diferiți, ca: Claude, Linde, Dewar etc.

Gazele lichefiate au o importanță deosebită în tehnica frigului, în industria alimentară, în unele procedee tehnologice, în metalurgie și altele.

Capitolul VI

DETERMINAREA GREUTĂȚII MOLECULARE ȘI ATOMICE

Atît greutatea moleculară cît și cea atomică sînt greutăți relative, exprimate prin numere abstracte, rezultate dintr-un raport.

La început, elementul de raport a fost hidrogenul, a cărui greutate atomică s-a considerat ca fiind egală cu 1. În acest sistem, raportul dintre greutatea unui atom de oxigen și cea de hidrogen ne dădea cifra 15,872. Din anumite considerente practice s-a renunțat la unitatea de hidrogen și s-a luat drept etalon a 16-a parte din greutatea atomului de oxigen, după ce în prealabil această greutate a fost rotunjită la cifra 16. În acest sistem, greutatea atomică a hidrogenului devine: $\frac{16}{15,872} = 1,0078$, iar greutatea atomică se definește ca fiind numărul care ne arată de cîte ori este mai greu atomul unui element, decît a 16-a parte din greutatea atomului de oxigen.

Recent (1960) baza de calcul a greutăților atomice s-a luat a 12-a parte din greutatea izotopului $^{12}_6\text{C}$ a atomului de carbon.

Prin analogie, greutatea moleculară a unei substanțe va fi: numărul care ne arată de câte ori este mai grea molecula unei substanțe decât a 12-a parte din greutatea atomului de $^{12}_6\text{C}$.

1. Determinarea greutății moleculare

Determinarea greutății moleculare se bazează, în general, pe metode fizice. Avem următoarele metode uzuale:

a) Metoda măsurării densității gazelor, aplicabilă substanțelor gazoase sau a substanțelor care pot fi aduse ușor și fără descompunere în stare de vapori.

b) Metoda măsurătorilor în soluții, aplicabilă substanțelor care se pot solubiliza într-un solvent oarecare, fără descompunere sau disociere.

c) Metoda însumării greutăților atomice.

ad. a. Metoda constă în determinarea densității unui gaz în raport cu aerul.

Densitatea unui gaz este raportul dintre greutatea unui volum din acel gaz și greutatea aceluiași volum de aer, luate în condiții identice de temperatură și presiune.

Densitatea se notează cu d .

Greutatea unui litru de aer, în condiții normale de temperatură (0°C) și presiune (760 mm Hg), este egală cu 1,293 g și o notăm cu $G_{\text{aer}} = 1,293$ g.

De aici, greutatea unui litru de gaz în aceleași condiții (adică normale) notat cu G_{gaz} va fi:

$$G_{\text{gaz}} = d \times 1,293.$$

Din legea lui Avogadro știm că un gram-mol de substanță gazoasă, în condiții normale, ocupă un volum de 22,4 l.

Deci: dacă înmulțim greutatea unui litru de gaz, luat în condiții normale, cu volumul molecular, adică 22,4 l, vom obține o greutate a gazului egală cu greutatea sa moleculară:

$$G_{\text{mol}} = d \times 1,293 \times 22,4,$$

unde, dacă notăm G_{mol} cu M avem:

$$M = 28,9 d.$$

Această expresie simplă, cu ajutorul căreia putem determina greutatea moleculară a substanțelor în stare gazoasă, se mai poate deduce și pe altă cale:

dacă avem un volum oarecare dintr-un gaz, greutatea lui (G) va fi dată de relația:

$$G = mN,$$

în care:

m este greutatea unei molecule de gaz;

N — numărul de molecule din acel gaz.

Pentru un volum egal de hidrogen, luat în aceleași condiții, notăm greutatea volumului luat cu G_1 . Greutatea unei molecule de hidrogen o notăm cu m_1 , iar numărul de molecule va fi tot N , deci pentru hidrogen:

$$G_1 = m_1 N$$

Facem raportul:

$$\frac{G}{G_1} = \frac{m}{m_1},$$

de unde vedem că: raportul dintre greutatea volumelor egale de gaze, luate în condiții identice, este egal cu raportul direct al greutăților moleculelor lor.

Dacă notăm cu g greutatea unui volum similar de aer și cu a greutatea unui atom de hidrogen, și dacă împărțim cu aceste cifre termenii raportului, valoarea raportului nu se schimbă. Vom avea:

$$\frac{\frac{G}{g}}{\frac{G_1}{g}} = \frac{\frac{m}{a}}{\frac{m_1}{a}},$$

în care:

raportul $\frac{G}{g} = d$ este densitatea gazului în raport cu aerul;

raportul $\frac{G_1}{g} = \frac{1}{14,48}$ — densitatea hidrogenului în raport cu aerul;

raportul $\frac{m}{a} = M$ — greutatea moleculară;

raportul $\frac{m_1}{a} = 2$ — greutatea moleculară a hidrogenului.

Dacă înlocuim în expresia de mai sus, avem:

$$\frac{\frac{d}{1}}{\frac{1}{14,48}} = \frac{M}{2},$$

de unde:

$$M = 28,96 \times d.$$

Din această expresie vedem că: pentru a determina greutatea moleculară a unei substanțe în stare gazoasă, este suficient să-i determinăm densitatea în raport cu aerul.

Densitatea, fiind un număr de raport, valorile absolute ale cifrelor ce intră în raport nu ne interesează; de aceea, noi putem măsura greutatea volu-

mului de gaz și a volumului egal de aer în orice condiții de temperatură și presiune, cu singura mențiune ca aceste condiții să fie identice la măsurarea volumului de gaz și de aer.

Relația de mai sus ne mai permite, totodată, să determinăm densitatea gazelor, a căror greutate moleculară M este cunoscută:

$$d = \frac{M}{28,96}.$$

De aici putem trage concluzia că:

Toate gazele, care au greutatea moleculară mai mică decât 28,96, vor avea densitatea subunitară, deci vor fi mai ușoare decât aerul, și invers, gazele care au greutatea moleculară mai mare de 28,96 vor avea densitatea mai mare ca 1, deci vor fi mai grele decât aerul.

De exemplu:

Pentru amoniac, NH_3 , a cărei greutate moleculară $M = 17$, vom avea:

$$d_{\text{NH}_3} = \frac{17}{29} < 1,$$

deci amoniacul va fi mai ușor decât aerul.

Pentru bioxidul de carbon, CO_2 , a cărei greutate moleculară $M = 44$, vom avea:

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{44}{29} > 1,$$

deci bioxidul de carbon va fi de aproximativ de 1,5 ori mai greu decât aerul.

Densitatea unui gaz se mai poate determina și în raport cu un alt gaz. În acest caz:

$$d = \frac{M}{M_1},$$

în care:

M_1 este greutatea moleculară a gazului față de care măsurăm densitatea.

ad.b. Metodele de determinare a greutateii moleculare în soluție se pot aplica substanțelor care se dizolvă în diferiți solvenți, fără să se descompună sau fără să se asocieze cu moleculele solventului sau să intre în reacție cu ele.

Determinarea greutateii moleculare se face indirect, prin măsurători aplicate soluțiilor.

S-a observat că: moleculele unei substanțe oarecare, dizolvate într-un lichid oarecare, se comportă analog moleculelor de gaz închise într-un volum oarecare. Dacă soluția este suficient de diluată, sistemul urmează legile gazelor:

$$pv = RT,$$

în care:

v este volumul lichidului în care s-a dizolvat substanța;

p — presiunea care ia naștere în urma ciocnirii moleculelor, care se mișcă haotic în masa de lichid (mișcare numită browniană), de pereții vasului. Această presiune a fost numită *presiune osmotică*;

T — temperatura absolută a soluției;

R — constanta gazelor.

Ca și la gaze, această presiune, la o temperatură anumită, este în funcție numai de numărul moleculelor n , adică:

$$p = n \frac{RT}{v},$$

dar:

$$n = \frac{G}{M},$$

în care:

G este cantitatea de substanță dizolvată exprimată în grame;

M — greutatea moleculară a substanței dizolvate.

De unde:

$$p = \frac{G}{M} \frac{RT}{v}.$$

Deci, măsurînd presiunea osmotică a unei soluții de concentrație cunoscută, la o anumită temperatură, putem determina greutatea moleculară.

Dificultatea constă în obținerea și modul complicat de funcționare a membranelor semipermeabile, fără ajutorul cărora nu putem măsura direct presiunea osmotică.

De aceea, s-a recurs la determinarea altor proprietăți ale soluțiilor, ca de exemplu: punct de fierbere, punct de congelare, cărora li se aplică legile lui Raoult, care se deduc teoretic din existența și proprietățile presiunii osmotice.



Fig. 7. Suprafața orizontală a unui solvent.



Fig. 8. Suprafața orizontală a unei soluții.

Spre deosebire de sistemele gazoase, soluțiile prezintă o particularitate cauzată de prezența suprafeței orizontale, caracteristică tuturor lichidelor.

Această suprafață orizontală este formată din molecule așezate strîns una lângă cealaltă.

Prin ciocnirea moleculelor interioare cu cele de la suprafață, dacă energia transmisă este suficient de mare, moleculele de la suprafață se pot rupe de lichid și trec în stare de vapori, mișcîndu-se liber în spațiul de deasupra lichidului.

dului. Presiunea ce o exercită aceste molecule gazoase, aflate în echilibru cu lichidul, se numește *tensiune de vapori* și este o caracteristică a lichidelor pure. Tensiunea de vapori a fiecărui lichid mai variază și în funcție de temperatură.

Dacă în lichidul nostru vom avea dizolvată o substanță oarecare, atunci suprafața orizontală nu va mai fi ocupată numai de moleculele lichidului, ci și de cele ale substanței dizolvate, care va avea o altă tensiune de vapori, de exemplu, mai mică. În acest caz, în stare de vapori va trece o cantitate mai mică de molecule, deci tensiunea de vapori la aceeași temperatură va fi mai mică la soluție decât la solventul curat (vezi fig. 7 și 8).

Măsurînd diferența dintre mărimea tensiunii de vapori a solventului curat și a soluției, putem determina greutatea moleculară; această variație, cum am văzut, fiind în funcție numai de numărul de molecule dizolvate n , se poate exprima sub formă de fracție:

$$\frac{G}{M}.$$

Dar măsurarea tensiunii de vapori este tot o operație greoaie; de aceea, noi recurgem la măsurarea indirectă a tensiunii de vapori prin măsurarea altor parametri direct legați de mărimea tensiunii de vapori. Acest parametru este temperatura.

Dacă luăm un lichid pur oarecare, un solvent, acesta va fierbe atunci cînd tensiunea de vapori devine egală cu presiunea atmosferică. Temperatura corespunzătoare fierberii se numește *temperatură de fierbere*. La presiune constantă, temperatura de fierbere este constantă pentru o substanță pură.

Dacă introducem o altă substanță în lichidul respectiv și o dizolvăm, știm că tensiunea de vapori a unei soluții, la o temperatură oarecare, este mai mică decât cea a solventului pur, deci, ca să ajungem din nou ca tensiunea de vapori să fie egală cu presiunea atmosferică, va trebui să ridicăm temperatura soluției, deci vom avea o altă temperatură de fierbere, mai ridicată. Ridicarea aceasta a temperaturii de fierbere depinde numai de concentrația molară. Cu cît concentrația molară va fi mai mare, cu atît temperatura de fierbere a soluției va fi și ea mai mare.

Temperaturile de fierbere se pot determina cu ușurință.

Analog putem proceda și pentru fenomenul de congelare (înghețare).

Înghețarea este aranjarea simetrică a moleculelor de lichid pentru a da, prin scăderea temperaturii, o rețea cristalină solidă. Această rețea se formează mai ușor în cazul unui solvent curat (ca, de exemplu: apă, benzen, cloroform etc.) și mai greu la soluții, deoarece în primul caz avem un singur fel de molecule, care se pot orienta nestingherite pentru a forma rețeaua cristalină, pe cînd în cazul soluțiilor, unde avem molecule diferite, între care se stabilesc anumite forțe de legătură care stingheresc orientarea și așezarea moleculelor în rețea, va trebui ca moleculele să cheltuiască o cantitate oarecare de energie, pentru a învinge aceste forțe de legătură.

Această energie moleculele o iau de la sistem, consumînd din energia cinetică a moleculelor (adică iau căldură de la sistem) și temperatura de congelare scade.

Pe baza acestei diferențe între temperaturile de fierbere (respectiv congelare) a solventului curat și a soluțiilor lui s-au stabilit două metode de determinare a greutăților moleculare:

1) Metoda crioscopică și

2) Metoda ebulioscopică.

1) *Metoda crioscopică* constă în determinarea diferenței dintre temperaturile de congelare ale solventului curat și a soluțiilor sale.

Dacă notăm cu θ_1 punctul de congelare al soluției și cu θ_2 punctul de congelare al solventului pur, diferența lor este:

$$\theta_1 - \theta_2 = \Delta\theta.$$

Raoult a stabilit că, această diferență de temperatură este direct proporțională cu concentrația molară a soluției:

$$\Delta\theta = K_1 \frac{C}{Gm}, \text{ adică:}$$

diferența dintre temperatura de congelare a soluției și temperatura de congelare a solventului este direct proporțională cu concentrația C și invers proporțională cu greutatea moleculară Gm a substanței dizolvate.

Coeficientul de proporționalitate K_1 , depinde de natura solventului și este o constantă pentru fiecare solvent.

Concentrația C se exprimă în grame substanță dizolvată/1 000 cmc soluție. În acest caz, relația de mai sus devine:

$$\Delta\theta = K_1 \frac{1\,000 \times s}{M \times l},$$

unde:

s este substanță dizolvată, grame;

l — cmc soluție luată în lucru;

M — greutatea moleculară a substanței; de aici raportul $\frac{s}{l}$ va reprezenta concentrația soluției, adică cantitatea în grame de substanță dizolvată (s) în l cmc de soluție.

Dacă luăm de exemplu:

$s = M$ adică, o cantitate de substanță s egală cu greutatea moleculară a substanței și

$l = 1\,000$ cmc, introducând aceste cifre în formulă, vom avea:

$$\Delta\theta = K_1 \frac{1\,000 \times M}{M \times 1\,000} = K_1,$$

de unde:

$$\Delta\theta = K_1.$$

Deci constanta K_1 o definim ca fiind diferența de temperatură pe care o marchează un solvent în soluțiile sale molare (adică, atunci cînd avem dizolvat într-un litru de soluție o cantitate de substanță egală cu greutatea sa moleculară); K_1 se mai numește căderea molară de temperatură și se exprimă în grade. Ea este constantă pentru un solvent dat.

Relația de mai sus ne dă posibilitatea să determinăm valoarea coeficientului K_1 , lucrînd cu o substanță a cărei greutate moleculară este cunoscută.

2) *Metoda ebulioscopică*. În mod analog aplicăm formula pentru metoda ebulioscopică:

$$\Delta\theta = K_2 \frac{1\,000 \times s}{M \times l},$$

în care:

K_2 este constanta ebulioscopică.

Pentru același solvent, K_1 și K_2 sînt întotdeauna diferite.

Valorile lui K_1 și K_2 pentru diferiți solvenți sînt date în tabela 2.

Determinarea prin calcul a constantelor K_1 și K_2 se face după formula dată de van' t Hoff.

Pentru K_1 avem:

$$K_1 = \frac{R}{1\,000} \frac{T^2}{L},$$

TABELA 2

Solvent	Temperatura de congelare	Valoarea lui K_1		Temperatura de fierbere	Valoarea lui K_2	
		observ.	calculat		observ.	calculat
Apă	0°	1,86	1,859	100	0,52	0,512
Alcool etilic	—	—	—	78	1,15	—
Eter	—	—	—	35	2,12	—
Acid acetic	16,7	3,9	3,86	118	3,07	3,14
Benzen	5,5	5,0	5,07	80	2,60	2,16
Fenol	39	7,5	7,81	132	3,60	—

în care:

R este constanta generală a gazelor, exprimată în calorii: $R=1,986$ cal/grad;

T — temperatura absolută de congelare, în °K;

L — căldura latentă de congelare, în cal.

De exemplu, în cazul apei:

$$T = 273^{\circ}\text{K}; L = 80 \text{ cal/grad};$$

$$K_1 = \frac{1,986}{1\,000} \cdot \frac{(273)^2}{80} = 1,859.$$

Pentru K_2 , în relația de mai sus,

T va fi temperatura absolută de fierbere în $^{\circ}\text{K}$, iar
 L — căldura latentă de vaporizare în cal.

De exemplu, în cazul apei avem:

$$K_2 = \frac{1,986}{1\,000} \cdot \frac{(273 + 100)^2}{539} = 0,512.$$

Aceste două metode de determinare a greutateților moleculare sînt foarte comode și se poate ajunge la o exactitate mare în determinarea temperaturilor de congelare pînă la $0,005^{\circ}\text{C}$ (de exemplu, cu ajutorul termometrului Beckmann). Deci: greutatețile moleculare se pot determina cu o exactitate suficient de mare.

Pentru efectuarea cu succes a determinărilor trebuie să ținem seama de unele precauții ce trebuie luate și anume:

- substanța dizolvată să nu reacționeze cu solventul;
- substanța dizolvată să nu disocieze sau să se descompună în momentul dizolvării;
- punctele de congelare (pentru metoda crioscopică) sau cea de fierbere (pentru metoda ebulioscopică) ale substanței dizolvate să nu fie prea apropiate de cele ale solventului;
- solventul să nu fie prea volatil.

ad.c. Metoda de determinare a greutateților moleculare prin însumarea greutateților atomice.

Cunoscînd greutatețile atomice și formula moleculară a substanței, îi putem determina greutatea moleculară prin simplă însumare.

Din analiza chimică noi aflăm valorile procentuale ale elementelor conținute în substanța respectivă. Aceste valori, raportate la greutatețile atomice ale elementelor și apoi împărțite prin cel mai mic număr obținut, ne dau raportul cel mai mic în care stau elementele, adică formula lor empirică.

De exemplu: CH_2O .

Dacă această substanță este solubilă într-un solvent oarecare, îi determinăm greutatea moleculară aproximativă printr-una din metodele de mai sus. De exemplu, pentru substanța noastră am obținut prin metoda crioscopică — cifra 178. CH_2O are greutatea:

$$12 + 2 + 16 = 30.$$

Deci, molecula substanței va fi mai mare de $\frac{178}{30} = 6$ ori decît formula empirică. Deci, formula moleculară va fi: $(\text{CH}_2\text{O})_6$ sau $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, adică formula glucozei.

Avînd la îndemînă tabelele internaționale de greutate atomică, cu valori foarte exacte, putem calcula valoarea greutății moleculare a substanței, prin însumare simplă, însă cu mare exactitate: $6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180$. Acest număr este mai exact decît cel stabilit prin crioscopie deoarece greutățile atomice se determină mult mai precis prin metode adecvate.

2. Determinarea greutăților atomice

Determinarea greutăților atomice ale elementelor a întîmpinat în decursul dezvoltării chimiei multe greutateți. De aceea și cercetătorii au căutat să găsească metode optime pentru aprecierea cît mai exactă, cu erori cît mai mici, a greutății relative a atomilor și au fost elaborate o serie întregă de metode de către diverși cercetători. Dintre acestea, vom face cunoștință cu cele mai uzuale.

1) Determinarea greutății atomice, bazată pe definiția sa; definiție: cantitatea cea mai mică dintr-un element ce se poate găsi într-o moleculă este un atom (și în nici un caz mai puțin, deoarece atomii sînt din punct de vedere mecanic și chimic indivizibili).

În practică se procedează astfel: se face analiza chimică a mai multor substanțe în care se găsește acel element a cărui greutate atomică vrem s-o determinăm. Valorile procentuale obținute se raportează la greutatea moleculară a fiecărei substanțe (care se determină printr-una din metode).

Comparăm apoi cifrele obținute din aceste rapoarte pentru toate substanțele luate și cifra cea mai mică o considerăm ca fiind greutatea atomică a elementului.

Dăm ca exemplu rezultatele obținute pentru azot, în tabela 3.

Cea mai mică cantitate de azot în molecule este 14, deci aceasta este greutatea lui atomică. În același mod s-a procedat și pentru celelalte elemente.

2) Metoda determinării greutăților atomice, bazată pe legea lui Dulong și Petit (metodă aproximativă), aplicabilă elementelor solide și nevolatile, mai ales pentru cele care nu formează combinații ușor volatile. Pentru acestea, Dulong și Petit, în anul 1818, au găsit următoarea regulă de mare importanță:

Produsul dintre căldura specifică a unui element solid și greutatea sa atomică este un număr aproape constant, în medie egal cu 6,4 cal.

TABELA 3

Substanța luată în analiză	Greutatea moleculară a substanței	Cantitatea de azot în 100 g substanță %	Cantitatea de azot în g conținut într-un gram mol de substanță
Protoxidul de azot N_2O	44	63,7	28
Oxidul de azot NO	30	46,7	14
Amoniacul NH_3	17	82,4	14
Cianogenul $N \equiv C-C \equiv N$	52	53,8	28
Ureea $O = C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$	60	46,7	28
Anilina $C_6H_5NH_2$	93	15,05	14
Acidul picric $O_2N \begin{matrix} OH \\ \parallel \\ \text{benzene ring} \\ \parallel \\ NO_2 \end{matrix} NO_2$	229,69	18,10	42
Urotropina $(CH_2)_6N_4$	140	40,0	56

$$C_s \times G_a \simeq 6,4 \text{ cal.}$$

Numai că această constantă, care este tocmai căldura atomică, este în funcție de temperatura de lucru, și anume: ea variază în același sens cu temperatura: cu cât temperatura va fi mai mare, cu atât C_a (căldura atomică) va fi mai mare, și invers.

Teoretic, s-a stabilit că: la $0^\circ K$ (zero absolut), căldura specifică a elementelor C_s se anulează, adică $C_s = 0$. În apropiere de zero absolut, o ridicare foarte mică a temperaturii produce un salt foarte mare în creșterea căldurii specifice (din această cauză este atât de greu de atins temperatura de $0^\circ K$), apoi creșterea merge mai lin, pînă la o limită de temperatură, peste care căldura atomică C_a devine egală cu 6,4, adică produsul dintre căldura specifică C_s și greutatea atomică G_a rămîne constantă.

Pentru diferite elemente, această limită de temperatură variază. Pentru metale, ea este în limita temperaturii ordinare de lucru $15-20^\circ C$. Pentru alte

elemente, cum ar fi Be, B, Si și C (nemetale), această temperatură limită se află mai sus între 50—900°C. De exemplu:

- pentru beriliu, temperatura la care $C_a = 6,4$, este de 500°C;
- pentru bor, temperatura la care $C_a = 6,4$, este de 600°C;
- pentru carbon, temperatura la care $C_a = 6,4$, este de 900°C.

Aceasta explică anomaliile pe care le prezintă aceste elemente, pentru care la temperatura obișnuită (15—20°C) $C_a \neq 6,4$.

Dacă reprezentăm grafic aceste variații a C_a în funcție de temperatura absolută, vom obține următoarele curbe:

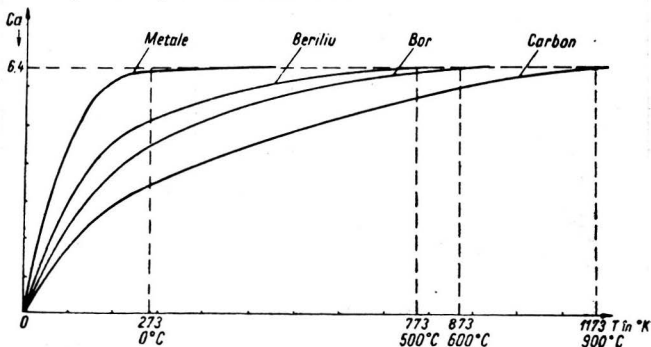


Fig. 9. Variația căldurii atomice funcție de temperatura absolută.

Valorile căldurilor specifice și atomice pentru o serie de metale sînt date în tabela 4.

TABELA 4

Element	G_a	C_s	C_a
Al	27,0	0,214	5,8
Fe	55,8	0,114	6,4
Co	58,9	0,107	6,3
Ni	58,7	0,108	6,3
Cu	63,6	0,095	6,0
As	74,9	0,082	6,1
Ag	107,9	0,057	6,1
Sn	118,7	0,054	6,4
Sb	121,8	0,051	6,2
Hg	200,6	0,032	6,4
Pb	207,2	0,031	6,4
Bi	209,0	0,030	6,3
U	238,1	0,027	6,4

Valorile căldurilor atomice pentru cele 4 elemente care reprezintă anomalii sînt date în tabela 5.

TABELA 5

Element	G_a	C_s	C_a
Beriliu	9,01	0,425	3,3
Bor amorf	10,82	0,307	3,32
Carbon diamant	12	0,113	1,36
Carbon grafit	12	0,164	1,92
Siliciu cristalin	28,09	0,170	4,77
Siliciu amorf	28,09	0,179	5,03

După cum vedem, valorile greutateților atomice ale elementelor, obținute prin această metodă, sînt valori aproximative. Ele au însă o mare importanță, deoarece ne dau ordinul de mărime a greutateții atomice respective, necesar la determinarea greutateții atomice cu ajutorul echivalenților.

3) Calcularea greutateții atomice prin analogie (izomorfism). Pentru determinarea greutateților atomice se poate utiliza și fenomenul de izomorfie, deoarece toate substanțele izomorfe au o constituție chimică analogă.

Să presupunem că nu cunoaștem greutatea atomică a arsenului, în schimb cunoaștem greutatea moleculară și compoziția procentuală a unui compus al său, de exemplu arseniatul monopotasic. Din aceste date se poate deduce formula provizorie a compusului considerat:



Arseniatul monopotasic este izomorf cu fosfatul monopotasic KH_2PO_4 (ambii cristalizează în sistemul pătratic) a cărui greutate moleculară este cunoscută. Ambele molecule au o constituție analogă, deci arseniatul monopotasic trebuie să conțină numai un atom de arsen adică KH_2AsO_4 . Greutatețile lor moleculare diferă numai datorită diferenței ce există între greutatețile atomice ale As și P. Deci diferența:

$$G_{m_{\text{KH}_2\text{AsO}_4}} - G_{m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}} = \Delta G;$$

adunînd algebric ΔG la greutatea atomică a fosforului obținut, greutatea atomică a arsenului este:

$$\Delta G + G_a_{\text{P}} = G_a_{\text{AS}}.$$

Analog se pot determina greutatele atomice la toate elementele care dau combinații izomorfe cu elemente a căror greutate atomică este deja cunoscută. De exemplu:

KClO_4 cu KMnO_4 ; BaSO_4 cu SrSO_4 ; KCl cu NaCl etc.

4) Metode fizice de determinare a greutății atomice.

a) Determinarea atomicității substanțelor gazoase cu ajutorul vitezei sunetului în acel gaz. În acest caz:

$$G_a = \frac{G_m}{\lambda},$$

în care:

G_a este greutatea atomică;

G_m — greutatea moleculară determinată prin metoda densității de vapori;

λ — atomicitatea moleculelor de gaz, adică numărul de atomi din moleculă. De exemplu: atomicitatea moleculei de fosfor gazos P_4 este $\lambda = 4$. Această metodă a fost foarte prețioasă pentru determinarea greutăților atomice ale elementelor zero valente care nu dau combinații. Pentru aceste elemente:

$$\lambda = 1,$$

deci:

$$G_a = G_{\text{mol}} \text{ (molecule monoatomice).}$$

b) Studiul traiectoriei ionilor gazoși (raze canal) în câmp electric sau magnetic.

Studiul acesta se face cu ajutorul spectrografului de masă, instituit de J.J. Thomson și perfecționat de Aston. Această metodă permite nu numai determinarea greutății atomice, ci și cea a izotopilor. După cum se va vedea mai târziu, există și alte metode fizice de determinare a greutății atomice, dintre care cităm:

c) Studiul spectrelor de absorbție în infraroșu, care e o metodă foarte sensibilă.

d) Determinarea căldurii specifice a gazelor la $p = \text{const}$ — C_p — și la $V = \text{const}$ — C_v . Raportul $\frac{C_p}{C_v}$ ne dă posibilitatea să calculăm greutatea atomică.

e) Determinarea potențialului celulei voltaice, precum și alte metode.

În urma deciziei luate de către Uniunea Internațională de Chimie pură și aplicată la conferința ținută în 1961, masele atomice ale elementelor au fost recalculate pe baza izotopului $^{12}\text{C} = 12$.

Tabela maselor atomice (greutăți atomice) relative — 1961

Nr. atomic	Element	Sim- bol	Masă atomică	Nr. atomic	Element	Sim- bol	Masă atomică
1	Hidrogen	H	1,00797 [±]	49	Indiu	In	114,82
2	Heliu	He	0,00001	50	Staniu	Sn	118,69
3	Litiu	Li	4,0026	51	Antimoniu	Sb	121,75
4	Beriliu	Be	6,939	52	Telur	Te	127,60
5	Bor	B	9,0122	53	Iod	I	126,9044
6	Carbon	C	10,811 [±]	54	Xenon	Xe	131,30
7	Azot	N	0,003	55	Cesiu	Cs	132,905
8	Oxigen	O	12,01115 [±]	56	Bariu	Ba	137,34
9	Fluor	F	0,00005	57	Lantan	La	138,91
10	Neon	Ne	14,0067	58	Ceriu	Ce	140,12
11	Sodiu	Na	15,9994 [±]	59	Praseodim	Pr	140,907
12	Magneziu	Mg	0,0001	60	Neodim	Nd	144,24
13	Aluminiu	Al	18,9984	61	Prometiu	Pm	(145)
14	Siliciu	Si	20,183	62	Samariu	Sm	150,35
15	Fosfor	P	22,9898	63	Europiu	Eu	151,96
16	Sulf	S	24,312	64	Gadolinu	Gd	157,25
17	Clor	Cl	26,9815	65	Terbiu	Tb	158,924
18	Argon	Ar	28,086 [±]	66	Disprosiu	Dy	162,50
19	Potasiu	K	0,001	67	Holmiu	Ho	164,930
20	Calciu	Ca	30,9738	68	Erbiu	Er	167,26
21	Scandiu	Sc	32,064 [±]	69	Tuliu	Tm	168,934
22	Titan	Ti	0,003	70	Yterbiu	Yb	173,04
23	Vanadiu	V	35,453	71	Lutețiu	Lu	174,97
24	Crom	Cr	39,948	72	Hafniu	Hf	178,49
25	Mangan	Mn	39,102	73	Tantal	Ta	180,948
26	Fier	Fe	40,08	74	Wolfram	W	183,85
27	Cobalt	Co	44,956	75	Reniu	Re	186,2
28	Nichel	Ni	47,90	76	Osmiu	Os	190,2
29	Cupru	Cu	50,942	77	Iridiu	Ir	192,2
30	Zinc	Zn	51,996	78	Platina	Pt	195,09
31	Galiu	Ga	54,9380	79	Aur	Au	196,967
32	Germaniu	Ge	55,847	80	Mercur	Hg	200,59
33	Arsen	As	58,9332	81	Taliu	Tl	204,37
34	Seleniu	Se	58,71	82	Plumb	Pb	207,19
35	Brom	Br	63,54	83	Bismut	Bi	208,980
36	Kripton	Kr	65,37	84	Poloniu	Po	(210)
37	Rubidiu	Rb	69,72	85	Astatiniu	At	(210)
38	Stronțiu	Sr	72,59	86	Radon	Rn	(222)
39	Ytriu	Y	74,9216	87	Franciu	Fr	(223)
40	Zirconiu	Zr	78,96	88	Radiu	Ra	(226)
41	Niobiu	Nb	79,909	89	Actiniu	Ac	(227)
42	Molibden	Mo	83,80	90	Toriu	Th	232,038
43	Tehnețiu	Tc	85,47	91	Protactiniu	Pa	(231)
44	Ruteniu	Ru	87,62	92	Uranu	U	238,03
45	Rodiu	Rh	88,905	93	Neptuniu	Np	(237)
46	Paladiu	Pd	91,22	94	Plutoni	Pu	(242)
47	Argint	Ag	92,906	95	Americiu	Am	(243)
48	Cadmium	Cd	95,94	96	Curium	Cm	(247)
			(99)	97	Berkeliu	Bk	(249)
			101,07	98	Californiu	Cf	(251)
			102,905	99	Einsteinium	Es	(254)
			106,4	100	Fermiu	Fm	(253)
			107,870	101	Mendeleeviu	Md	(256)
			112,40	102	Nobelium	No	(255)
				103	Lawrenciu	Lw	(255)

Capitolul VII

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

1. Istoric

La baza concepției noastre despre constituția substanțelor stă teoria fundamentală atomo-moleculară.

Ideea că substanțele sînt alcătuite din atomi diferiți ca greutate și mărime a izvorit încă din vechime, începînd cu Leucip (secolul al VI-lea î.e.n.) și Democrit (secolul V—IV î.e.n.), care presupuneau corpurile formate din particule foarte mici, indivizibile, numite de Epicur *atomi* și pînă la Dalton (secolul al XIX-lea), care definește atomul aproape în spiritul concepției noastre actuale.

Apoi Avogadro, cu legile lui asupra gazelor, determinările făcute de diverși cercetători asupra greutăților relative ale atomilor, împărțirea elementelor în metale și nemetale a dus treptat chimia înainte.

O proprietate fundamentală, comună tuturor elementelor, care a atras atenția cercetătorilor, a fost greutatea atomică.

Încă în anul 1815, Proust susținea că toate elementele sînt formate din atomi de hidrogen condensați a căror greutate este egală cu unitatea de bază și că atomii diferă unul de altul prin numărul de atomi de hidrogen pe care-i conțin.

Această ipoteză a fost curînd infirmată de către Berzelius și Stas, care au determinat greutățile atomice ale mai multor elemente, obținînd numere fracționare. De exemplu:

pentru Cl — 35,457;
pentru K — 39,1;
pentru Pb — 207,2 etc.

Cu toate acestea, prin ipoteza lui Proust, a fost lansată ideea unei eventuale relații între greutatea atomică și proprietățile fizice și chimice ale elementelor. O dată cu aceasta a început o muncă asiduă pentru găsirea acestor relații.

Unul dintre primii care stabilește o astfel de relație a fost Döbereiner. Între anii 1817—1829, el stabilește că: o serie de elemente au proprietăți fizico-chimice asemănătoare și că aceste proprietăți sînt determinate de anumite schimbări ce se produc în greutatea lor atomică.

Astfel, așezînd elementele Li, Na și K în ordinea crescîndă a greutății lor atomice, el obține o grupă denumită de el triadă, în care greutatea atomică a elementului din mijloc este media aritmetică a greutăților atomilor externi.

$$\text{Astfel: } \text{GaNa} = \frac{\text{GaLi} + \text{GaK}}{2} = \frac{7 + 39}{2} = 23.$$

El a mai găsit ulterior încă 4 triade:

Ca	P	S	Cl
Sr	As	Se	Br
Ba	Sb	Te	I.

Acest grup de 5 triade a fost completat apoi de alții cu încă 3 triade:

Fe	Ru	Os
Co	Rh	Ir
Ni	Pd	Pt.

El mai arată că, în triade, diferența dintre greutatea atomice ale elementelor se menține aproape constantă:

De exemplu:

$$\text{Na}-\text{Li} \quad 23-6,9 = 16,1;$$

$$\text{K}-\text{Na} \quad 39,1-23 = 16,1.$$

Acest început de clasificare n-a fost continuat decît peste circa 50 de ani, din cauza confuziei ce a dăinuit în urma interpretării greșite a legii lui Avogadro. O dată ce Cannizzaro a clarificat confuzia, cercetarea chimică a luat un nou avînt. Între timp, numărul de elemente descoperite a mai crescut.

În anul 1862, Beguyer de Chancourtois a încercat să dea un nou sistem de clasificare. El a înșirat elementele în ordinea crescîndă a greutății lor atomice și a înfășurat șirul obținut pe un cilindru, în formă de șurub, astfel încît elementele din triadele lui Döbereiner să cadă unul sub celălalt, completînd triadele cu elemente cu proprietăți asemănătoare, descoperite ulterior.

Astfel a ieșit la iveală, pentru prima dată, periodicitatea elementelor. Totuși, această lucrare nu a fost luată în seamă și a fost dată uitării.

În anul 1863, Newlands descoperă pentru a doua oară legea periodicității, aranjînd elementele în ordinea crescîndă a greutății lor atomice și găsește că, după 7 elemente din șir, al 8-lea element, care vine la rînd, are proprietăți asemănătoare cu cel care se află cu 7 locuri înaintea lui. Newlands a numit această regularitate, legea octavelor. El dă 8 octave, dintre care primele 3 sînt:

1)	H	Li	Be	B	C	N	O;
2)	F	Na	Mg	Al	Si	P	S;
3)	Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe.

Dacă în primele două, și în parte într-a treia octavă, legea periodicității este respectată, începînd cu sfîrșitul celei de a III-a perioade, proprietățile elementelor pe verticală nu mai corespund. Newlands a introdus schimbări arbitrare, nejustificate, ca, de exemplu, schimbarea ordinii elementelor, plasarea a două elemente pe același loc sau a lăsat pur și simplu un loc gol între elemente.

Greșelile făcute de Newlands, care au dus la un impas încercarea lui de sistematizare, au fost următoarele:

a) El consideră că numărul de elemente existent în acel timp constituie totalul elementelor existente, pe planeta noastră, deci, nu ține seamă de existența unor elemente încă nedescoperite.

b) El așază arbitrar două elemente pe același loc sau lasă locuri goale, fără să justifice aceasta.

c) A permutat arbitrar elementele, renunțând la ordinea creșterii greutateților atomice, fără justificare.

Din aceste cauze nici sistemul lui Newlands nu găsește înțelegere.

Între anii 1864—1871 apar o serie de încercări de sistematizare, dintre care cele mai valoroase sînt lucrările lui Odling, Lothar Meyer și Mendeleev.

Odling și Lothar Meyer prevedeau existența unei legi care guvernează proprietățile elementelor, dar nu au reușit să descopere această lege.

D.I. Mendeleev a fost acela care, în anul 1869, dă primul sistem periodic al tuturor elementelor și enunță pentru prima dată legea periodicității, care spune:

Proprietatea corpurilor simple, ca și formele și proprietățile combinațiilor lor, se găsesc într-o dependență periodică de mărimea greutateților atomice ale elementelor.

El a observat că, înșirînd elementele în ordinea crescîndă a greutateților atomice, avem o creștere treptată a masei atomilor, căreia îi corespunde o schimbare treptată a proprietăților lor, pînă la un moment dat, cînd o creștere mică de masă aduce cu sine o schimbare bruscă în proprietățile elementelor, ca de exemplu: F—Na; Cl—K etc.

El nu a reușit să explice cauzele acestui salt calitativ, dar a știut să folosească în mod just acest fenomen în construirea sistemului său. Acest fenomen nu e altceva decît manifestarea uneia din trăsăturile dialecticii naturii, care se referă la desfășurarea procesului de evoluție și care privește acest proces nu ca un simplu proces de creștere în care schimbările cantitative nu duc la schimbări calitative, ci care spune că acumulări cantitative mici și imperceptibile, la un moment dat trec la schimbări calitative bruște, radicale și vizibile.

Deci: schimbările cantitative se fac treptat, pe cînd cele calitative au loc în salturi, de la o stare inițială la o stare finală. Aceste salturi calitative nu survin în mod întîmplător, ci după anumite legi (în cazul de față, legea periodicității).

Înțelegerea și aplicarea justă a acestui principiu, de pe pozițiile materialismului dialectic, i-au asigurat lui Mendeleev succesul operei sale.

2. Tabloul periodic al elementelor (după Mendeleev)

Grupe serii	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							
2	Li	Na	Gl	B	C	N	O	F
3			Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	K	Cu	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
5			Zn	—	—	As	Se	Br
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	—
7			Cd	In	Sn	Sb	Te	I
8	Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Yb	—	Ta	W	—
11		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
12	—	—	—	Th	—	—	U	—

Principiile care au stat la baza lucrării lui Mendeleev au fost următoarele:

1) Mendeleev consideră periodicitatea proprietăților elementelor în funcție de greutatea lor atomică, ca o lege naturală, și nu ca o simplă metodă didactică de sistematizare. Totodată el enunță această lege a periodicității.

2) Mendeleev consideră că mărimea greutății atomice e aceea care determină caracterul chimic și proprietățile unui element. De aceea elementele se aseamănă, dar se și deosebesc între ele.

De exemplu: sulful și seleniul au proprietăți asemănătoare, fiind în aceeași grupă, dar se și deosebesc, deoarece au greutăți atomice diferite. Astfel, de exemplu, Se are alte forme alotrope decât S, are alte constante fizice și dă combinații stabile la valențe diferite: sulful în valența + 6, pe când seleniul în valența + 4.

3) Mendeleev admite că nu toate elementele existente în natură au fost descoperite și mai sînt elemente, ca, de exemplu, cel asemănător aluminiului, denumit de el ekaaluminu (descoperit ulterior și denumit galiu) sau cel asemănător siliciului, denumit de el ekasiliciu (descoperit ulterior și denumit germaniu), care urmează să fie descoperite.

4) Mendeleev face o nouă și îndrăzneată operație, renunțînd la principiul clasificării elementelor după ordinea crescîndă a greutăților atomice și pe considerente de proprietăți, el schimbă în două locuri ordinea elementelor, după nevoile impuse de legea periodicității. Astfel, el inversează locul elementelor în perechile: Ni — Co și Te — I.

Aceste inversiuni pe care Mendeleev le-a justificat, dar nu a putut să le explice cauza, au devenit centrul de atac al lui Lothar Meyer. De-abia în anul 1913, prin lucrările lui Moseley, s-a confirmat justetea poziției lui Mendeleev.

5) Mendeleev arată că se pot deduce proprietățile elementelor din analogia și homologia lor și că regularitatea descoperită de Döbereiner în triadele sale, precum că greutatea atomică a elementului din mijlocul triadei este egală cu media aritmetică a greutății atomice a celor două elemente externe, se aplică la toate elementele tabloului. De exemplu:

$$G_a \text{ Se} = \frac{G_a \text{ S} + G_a \text{ Te}}{2}.$$

Dar Mendeleev a mai arătat că elementele se aseamănă și prin analogie, adică greutatea atomică a unui element este media aritmetică a greutăților atomice a celor 4 elemente înconjurătoare, de exemplu:

$$G_a \text{ Se} = \frac{G_a \text{ S} + G_a \text{ Te} + G_a \text{ As} + G_a \text{ Br}}{4}$$

$$G_a \text{ Se} = \frac{32,06 + 127,61 + 74,91 + 79,92}{4} = 78,62.$$

Într-adevăr, greutatea atomică a seleniului, determinată practic, este 78,96.

Această observație foarte importantă, Mendeleev a enunțat-o astfel: „Caracterul total al unui element, așa cum se manifestă el, prin proprietățile sale fizice și chimice, este determinat prin locul pe care-l ocupă în sistem, și

anume prin cele 4 elemente învecinate, deci prin existența analogiei chimice⁶⁴.

Bazat pe acest principiu, Mendeleev a reușit să rezolve un litigiu științific, ce exista de multă vreme în jurul plasării elementului indiu. În acea vreme se cunoșteau o serie de greutateți echivalente ale indiumului: 38,3; 76,6; 114,9; 153,2, dar nu se știa care din acestea reprezintă greutatea atomică, și din această cauză indiumul era mereu plasat în diverse locuri, în funcție de cifra care se lua:

Între Cl—K (pt. G_a 38,3); între As—Se (pt. G_a 76,6) etc. Mendeleev, pe principiul analogiei între proprietăți, a stabilit că indiumul trebuie să fie plasat între Cd și Sn, în căsuța nr. 49, și greutatea lui atomică este 114,9.

Mendeleev spune, în concluzie, că cunoscând greutatea atomică a unui element, prin homologie și analogie se pot determina o serie întreagă de proprietăți fizice și chimice ale elementului și invers, cunoscând proprietățile elementului, prin analogie se poate determina prin calcul greutatea atomică.

Astfel, Mendeleev, admitând că nu toate elementele existente în natură au fost descoperite (la vremea sa), studiază locurile goale rămase în tabelul său și pe baza analogiei proprietăților fizice și chimice stabilește în 1869 că, sub elementul Al între Ca și Ti trebuie să se găsească un element pe care l-a denumit ekabor, apoi între Zn și As, încă două elemente: ekaaluminii și ekasiliciu și determină teoretic proprietățile și greutatețile lor atomice.

În anul 1875 Lecoq de Boisbaudran descoperă elementul galiu (Ga) (ekaaluminii), în anul 1879 Nilsen și Cleve descoperă elementul scandiu (Sc) (ekabor), iar în anul 1885 Winkler descoperă germaniul (Ge) (ekasiliciul).

Proprietățile acestor elemente, stabilite experimental, au arătat o concordanță totală cu cele deduse teoretic de Mendeleev.

Luăm ca exemplu tabloul comparativ cu datele deduse de Mendeleev și cele stabilite experimental pentru elementul germaniu (vezi tabela 6):

TABELA 6

Nr.	Proprietatea	Cifre prevăzute de Mendeleev	Cifre obținute experimental de către Winkler
1	Greutatea atomică	72	72,6
2	Greutatea specifică	5,5	5,35
3	Comportarea față de acizi	nu va înlocui hidrogenul din acizi	neatacat de HCl și H_2SO_4
4	Combinăția cu oxigen	EO_2	GeO_2
5	Greutatea specifică a oxidului EO_2	4,7	4,7
6	Stabilitatea oxidului EO_2	va fi ușor redus	se reduce în curent de hidrogen
7	Combinăția cu clorul	ECl_4	$GeCl_4$
8	Temperatura de fierbere ECl_4	90°C	83°C
9	Greutatea specifică ECl_4	1,9	1,887

Această concordanță a prevederilor lui Mendeleev cu realitatea a constituit triumful sistemului său și a demonstrat că periodicitatea proprietăților elementelor este o lege naturală. De asemenea a domolit disputa aprigă științifică care s-a născut la apariția tabloului periodic, mai ales din cauza punctelor neclare din tablou (inversiunile, plasarea lantanidelor într-o singură căsuță, crearea grupeii a VIII-a cu cîte 3 elemente Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd și Os, Ir, Pt, în fiecare perioadă, începînd cu perioada a IV-a, locurile goale rămase în tablou, perioada foarte scurtă etc.).

Apariția tabloului lui Mendeleev a înviorat întreaga muncă de cercetare chimică, i-a dat în mînă o cheie universală și un punct sigur de pornire. Înainte, era nevoie de ani de bijbieli în haosul de date experimentale acumulate (ca de exemplu cei 50 de ani care i-au fost necesari lui Cannizzaro pentru a dovedi justetea teoriei enunțate de Avogadro). Acum, bazat pe periodicitatea proprietăților, pe analogie și homologie se puteau explica, sistematiza, ba chiar deduce, o serie întreagă de fenomene.

De remarcat este faptul că tabloul a rămas aproape neschimbat în forma în care a dat-o Mendeleev, iar schimbările ulterioare au constat doar în completarea căsuțelor rămase goale. Astfel, în anul 1923, Coster și Hevesy găsesc elementul hafniu (Hf); s-a stabilit că elementul din căsuța 43 nu este maziuriul, cum s-a presupus, ci este un element radioactiv care nu se găsește în natură și care s-a denumit tehneci (Tc).

Cîteva căsuțe au rămas goale chiar pînă nu de mult. Astfel căsuța cu numărul 61 (al elementului prometi), cu numărul 85 (al elementului astatin) și cu numărul 87 (al elementului franciu) au fost completate de-abia după descoperirea radioactivității artificiale.

Mendeleev a întâmpinat multe greutăți la întocmirea tabloului său, de aceea au existat și o serie de lacune în sistemul periodic.

Punctele neclare ale sistemului periodic, care au ațîțat vreme de cîteva ani dispute științifice, au fost:

1) Inversiunea elementelor Co-Ni și Te-I pe care Mendeleev nu le-a putut explica.

2) Elementele zero valente, descoperite între timp, nu-și găseau locul în tablou.

Descoperirea de către Rayleigh și Ramsay, în anul 1893, a gazului argon prin compararea densității azotului, obținut din combinații cu a celui obținut din aer, care pentru cel din urmă a dat valori mai mari, de unde s-a dedus că azotul din aer este însoțit de un alt gaz, a cărui densitate, deci și greutatea atomică este mai mare), obținerea lui în stare pură și determinarea greutății lui atomice, au dus la crearea a două noi probleme:

În primul rînd argonul, după valoarea greutății lui atomice (39,9), trebuia plasat între K (39) și Ca (40), unde datorită proprietății lui de gaz inert, nu putea să stea, și deci, a fost necesară o a treia inversiune, între Ar și K.

În al doilea rînd, scurt timp după descoperirea argonului, tot din aer, au mai fost găsite elementele He, Ne, Kr și Xe toate cu proprietățile de gaze zero valente, care formau o grupă aparte. Mendeleev a situat această grupă la sfîrșitul sistemului, după grupa a VIII-a. Mai tîrziu, o dată cu studiile făcute asupra structurii atomului, s-a confirmat chiar necesitatea acestei grupe care

închide perioadele și a căror elemente sînt zero valente datorită structurii lor.

3) Nu s-au putut plasa elementele H și He în nici una din grupele sistemului și a trebuit să se facă o perioadă foarte scurtă, formată numai din aceste două elemente.

La început s-a pus problema dacă între H și He căsuțele goale n-ar trebui să fie ocupate de elemente încă nedescoperite.

Abia după explicarea structurii atomului s-a clarificat și această lacună a sistemului, dovedindu-se că această perioadă poate fi compusă numai din două elemente.

4) Plasarea lantanidelor (14 la număr), în aceeași căsuță, a fost cauza unei noi și aprige dispute științifice. Dar și în acest caz, prin studierea structurii atomului, s-a dovedit justetea acestei aranjări.

Toate aceste puncte neclare ale sistemului periodic, dat de Mendeleev, s-au lămurit o dată cu apariția lucrării lui Moseley, care descoperă numărul de ordine, numit și *număr atomic* și arată că, acesta este identic cu numărul Z din tabloul lui Mendeleev. Deci, numărul de ordine Z nu este o simplă etichetă a atomului, ci are un sens adînc fizic.

Moseley a găsit că numărul de ordine Z este numărul de sarcini pozitive din nucleul atomului sau numărul de sarcini negative din atom. O dată cu aceasta, Moseley a arătat justetea celor trei inversiuni și mai tîrziu s-a lămurit și cauza lor, prin descoperirea izotopilor. De asemenea confirmă justetea plasării lantanidelor într-o singură căsuță și limitează numărul lor la 14. El confirmă totodată existența perioadei foarte scurte, care conține doar elementele H și He, și arată că între aceste elemente nu se mai pot afla altele.

O dată cu descoperirea radioactivității artificiale și a transmutației elementelor, s-a lămurit și problema ultimelor căsuțe rămase goale în tablou: căsuțele cu nr. 43, 61, 85 și 87. Din considerații teoretice, bazate pe mecanica ondulatorie, se pot stabili condițiile în care nucleul găsește stabilitate, adică formează izotopi stabili, și deci, să existe în natură. Bazat pe aceste considerații s-a dedus că elementele 43 și 61 și probabil și elementele 85 și 87 nu pot forma izotopi stabili, ci numai radioactivi. Și într-adevăr mai tîrziu s-a găsit că elementul care trebuie să ocupe căsuța numărul 43 și care s-a numit tehneciu (Tc) este radioactiv, la fel și elementele cu numărul de ordine 61 care s-a numit prometi (Pm), cel cu numărul de ordine 85, numit astatin (At) și cel cu numărul de ordine 87 numit franciu (Fr) sînt toate radioactive, cu nucleu instabil și nu se găsesc ca atare în natură. Pînă să se ajungă la acest adevăr, au trecut ani îndelungați de cercetare și de multe ori s-au tras concluzii eronate. Astfel, elementul care trebuia să ocupe căsuța cu numărul 43, și care este un homolog al manganului, a fost timp îndelungat căutat în minereurile de mangan, pe care acesta ar fi trebuit să le însoțească. În spectrul acestor minereuri de mangan s-au găsit o serie de linii care nu erau caracteristice manganului și ele au fost atribuite elementului cu $Z = 43$, care a fost denumit mazuiri (Ma), fără a fi reușit să se separe.

Ulterior, cu ajutorul transmutațiilor artificiale, s-a obținut elementul care trebuie să ocupe această căsuță (techneciul) și totodată s-a lămurit că

liniile din spectrul minereului de mangan se datorau altor cauze, iar elementul mazuriu este inexistent.

Cazuri analoge s-au întâmplat cu elementele din căsuțele cu numerele 85 și 87 care au fost mai întâi prevăzute de o serie de cercetători, printre care și acad. Horia Hulubei, care găsind în spectrele de masă ale unor minereuri linii noi le-a atribuit acestor două elemente, denumind elementul cu $Z = 87$ moldaviu (Mo) și elementul cu $Z = 85$ dor (Do). Ulterior s-a găsit că liniile din spectrul de masă se datorau altor cauze ca și în cazul mazuriului, iar elementele cu $Z = 87$ franciu (Fr) și cu $Z = 85$ astatin (At) au nuclee instabile. La fel s-a găsit ulterior și elementul promițiu (Pm) cu $Z = 61$, care face parte din familia lantanidelor.

Cu aceasta au fost completate toate căsuțele tabloului lui Mendeleev, până la elementul uran cu $Z = 92$.

Ultimele 4 elemente din tablou: actiniul cu $Z = 89$, thoriul cu $Z = 90$, protactiniul cu $Z = 91$, și uraniul cu $Z = 92$ au fost denumite actinide, prin analogie cu lantanidele, întrucât toate aceste elemente se găsesc plasate în căsuța actiniului. Ele sînt și radioactive.

Această serie a fost completată ulterior, cu elemente radioactive obținute pe cale artificială:

Neptuniu	cu $Z = 93$ (Np);
Plutoniu	cu $Z = 94$ (Pu);
Americiu	cu $Z = 95$ (Am);
Curium	cu $Z = 96$ (Cm);
Berkeliu	cu $Z = 97$ (Bk);
Californiu	cu $Z = 98$ (Cf);
Einsteiniiu	cu $Z = 99$ (Es);
Fermiu	cu $Z = 100$ (Fm);
Mendeleeviu	cu $Z = 101$ (Md);
Nobeliiu	cu $Z = 102$ (No);
Lawrenciu	cu $Z = 103$ (Lw).

Astfel familia actinidelor s-a întins peste limita prevăzută de Mendeleev.

Lămurirea punctelor neclare din tablou, cu ajutorul studiului structurii atomului și a radioactivității și confirmarea justetei și concordanței depline a tabloului cu realitatea au marcat triumful deplin al lucrărilor lui Mendeleev.

3. Descriere sumară a tabloului periodic al lui Mendeleev

Sistemul periodic al elementelor este compus din șiruri orizontale numite perioade și din grupe dispuse vertical.

Grupele sînt 9 la număr. Primele șapte de la grupa I pînă la a VIII-a, inclusiv, sînt împărțite în două:

a — grupa principală;

b — grupa secundară sau subgrupă.

Din acest punct de vedere, tabloul va conține: 8 grupe principale (*a*) (7 grupe + grupa elementelor 0 valente) și 8 grupe secundare (*b*).

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR AL LUI D. I. MENDELEEV

PERIOADA	GRUPUL	GRUPELE ELEMENTELOR										o
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	I	¹ H 1,0080						(H)				² He 4,002
2	II	³ Li 6,940	⁴ Be 9,013	⁵ B 10,82	⁶ C 12,011	⁷ N 14,008	⁸ O 16	⁹ F 19,00				¹⁰ Ne 20,183
3	III	¹¹ Na 22,991	¹² Mg 24,32	¹³ Al 26,98	¹⁴ Si 28,09	¹⁵ P 30,975	¹⁶ S 32,066	¹⁷ Cl 35,457				¹⁸ Ar 39,994
4	IV	¹⁹ K 39,100	²⁰ Ca 40,08	²¹ Sc 44,96	²² Ti 47,90	²³ V 50,95	²⁴ Cr 52,01	²⁵ Mn 54,94	²⁶ Fe 55,85	²⁷ Co 58,94	²⁸ Ni 58,69	
	V	²⁹ Cu 63,54	³⁰ Zn 65,38	³¹ Ga 69,72	³² Ge 72,60	⁴¹ As 74,91	⁴³ Se 78,96	³⁵ Br 79,916				³⁶ Kr 83,80
5	VI	³⁷ Rb 85,48	³⁸ Sr 87,63	³⁹ Y 88,92	⁴⁰ Zr 91,22	⁴¹ Nb 92,91	⁴² Mo 95,95	⁴³ Tc [90]	⁴⁴ Ru 102,91	⁴⁵ Rh 102,91	⁴⁶ Pd 106,7	
	VII	⁴⁷ Ag 108,770	⁴⁸ Cd 112,41	⁴⁹ In 114,76	⁵⁰ Sn 118,70	⁵¹ Sb 121,76	⁵² Te 127,61	⁵³ I 126,91				⁵⁴ Xe 131,3
6	VIII	⁵⁵ Cs 132,91	⁵⁶ Ba 137,36	⁵⁷ La 138,92	⁷² Hf 178,6	⁷³ Ta 180,95	⁷⁴ W 183,92	⁷⁵ Re 186,31	⁷⁶ Os 190,2	⁷⁷ Ir 192,2	⁷⁸ Pt 195,23	
	IX	⁷⁹ Au 197,0	⁸⁰ Hg 200,61	⁸¹ Tl 204,39	⁸² Pb 207,21	⁸³ Bi 209,00	⁸⁴ Po 210	⁷⁵ At [210]				⁸⁶ Rn 222
7	X	⁸⁷ Fr [223]	⁸⁸ Ra 226,05	⁸⁹ Ac 227	(Th)	(Pa)	(U)					

* LANTANIDE

Ce ⁵⁸ 140,13	Pr ⁵⁹ 140,92	Nd ⁶⁰ 144,27	Pm ⁶¹ [145]	Sm ⁶² 150,43	Eu ⁶³ 152,0	Gd ⁶⁴ 157,9	Tb ⁶⁵ 158,93	Dy ⁶⁶ 162,46	Ho ⁶⁷ 164,94	Er ⁶⁸ 167,2	Tm ⁶⁹ 168,94	Yb ⁷⁰ 173,84	Lu ⁷¹ 174,99
----------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

** ACTINIDE

Th ⁹⁰ 232,05	Pa ⁹¹ 231	U ⁹² 238,07	Np ⁹³ [237]	Pu ⁹⁴ [242]	Am ⁹⁵ [243]	Cm ⁹⁶ [247]	Bk ⁹⁷ [249]	Cf ⁹⁸ [251]	Es ⁹⁹ [254]	Fm ¹⁰⁰ [253]	Mv ¹⁰¹ [256]	No ¹⁰² [254]	Lw ¹⁰³ [257]
----------------------------	-------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

IN PARANTEZE PĂTRATE SÎNT INDICATE NUMERELE DE MASĂ ALE CELOR MAI STABILI IZOTOPI

În grupele principale (a) sînt dispuse elementele care au o homologie accentuată și proprietăți asemănătoare cu cele ale elementului din frunte. De exemplu:

grupa a VII-a: F, Cl, Br, j (element de frunte F) sau
grupa I: Li, Na, K, Rb, Cs (element de frunte Li).

În grupele secundare (b) se află elementele din perioadele lungi, așa-numitele elemente de trecere.

Tabloul conține 7 perioade sau șiruri orizontale precum urmează:

- 1) perioada I, perioadă foarte scurtă, începe cu H, se termină cu He;
- 2) $\left\{ \begin{array}{l} \text{perioada a II-a, perioadă scurtă, începe cu Li, se termină cu Ne;} \\ \text{perioada a III-a, perioadă scurtă, începe cu Na, se termină cu Ar;} \end{array} \right.$
- 3) $\left\{ \begin{array}{l} \text{perioada a IV-a, perioadă lungă, începe cu K, se termină cu Kr;} \\ \text{perioada a V-a, perioadă lungă, începe cu Rb, se termină cu Xe;} \end{array} \right.$
- 4) perioada a VI-a, perioadă foarte lungă, începe cu Cs, se termină cu Rn;
- 5) perioada a VII-a, perioadă incompletă, începe cu Fr.

Perioada a VI-a, foarte lungă, conține elementele lantanide, iar perioada a VII-a elementele seriei actinidelor. Atît perioadele scurte, cît și cele lungi, se termină cu un gaz zero valent.

Numărul de elemente dintr-o perioadă este dat de regula lui Rydberg: $A = 2n^2$, în care: $n = 1, 2, 3, 4$.

Cînd $n = 1$, avem: $A = 2 \times 1^2 = 2$ corespunde perioadei foarte scurte, formate din H și He.

Cînd $n = 2$, $A = 2 \cdot 2^2 = 8$ corespunde celor 2 perioade scurte II și III.

Cînd $n = 3$, $A = 2 \cdot 3^2 = 18$ corespunde celor 2 perioade lungi IV și V.

Cînd $n = 4$, $A = 2 \cdot 4^2 = 32$ corespunde perioadei foarte lungi VI.

Au mai fost făcute o serie de încercări de clasificare a elementelor, dintre care un tablou uzual este cel al lui Werner, care însă este greoi. Alt sistem a fost dat de Soddy, care propune o clasificare elicoidală. Harkins aranjează elementele urmînd o elice în spațiu cu pas variabil, iar Erdmann și Kothner așază elementele pe o spirală regulată, tăiată de 10 diametre; în care elementele asemănătoare sînt dispuse pe aceeași rază.

4. Periodicitatea proprietăților fizice și chimice ale elementelor

a. Valența

Elementele din aceeași grupă au aceeași valență maximă în combinațiile lor hidrogenate, halogenate și oxigenate.

Variația valenței elementelor față de hidrogen în perioade este următoarea: de la grupa I pînă la a IV-a inclusiv, valența crește și este egală cu numărul grupei.

De exemplu:

În grupa I avem: LiH; NaH; KH etc., adică EH;
 În grupa a II-a avem: BeH₂; MgH₂; CaH₂ etc., adică EH₂;
 În grupa a III-a avem: BH₃; AlH₃; GaH₃ etc., adică EH₃;
 În grupa a IV-a avem: CH₄; SiH₄; GeH₄ etc., adică EH₄.

De la grupa a IV-a pînă la grupa a VII-a, valența elementelor față de hidrogen scade cu creșterea numărului grupei.

De exemplu:

În grupa a V-a avem: NH₃; PH₃; AsH₃ etc., adică EH₃;
 În grupa a VI-a avem: H₂O; H₂S; H₂Se etc., adică EH₂;
 În grupa a VII-a avem: HF; HCl; HBr etc., adică EH.

Combinățiile hidrogenate formate de elementele acestor grupe sînt sau hidruri metalice solide cu caracter salin, sau substanțe gazoase, sau lichide ușor volatile.

Față de oxigen, valența elementelor în perioadă crește de la 1—8, valența maximă a elementelor corespunzînd cu numărul grupei din care fac parte.

De exemplu:

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
exemplu	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	RuO ₄	—
oxidul	E ₂ O	EO	E ₂ O ₃	EO ₂	E ₂ O ₅	EO ₃	E ₂ O ₇	EO ₄	

Excepție fac elementele O, F, Br. De asemenea dintre elementele grupei a VIII-a numai Ru și Os au valența maximă 8, restul fac excepție, avînd valență mai mică.

Considerînd valențele elementelor din grupele IV—VII, față de oxigen și hidrogen, observăm că suma lor VO + VH = 8.

Exemplu:

Element	VO	VH	Σ(VO + VH)
S	6	+ 2 =	8
Cl	7	+ 1 =	8
P	5	+ 3 =	8

Deoarece în aprecierea valenței elementelor față de hidrogen și oxigen se pot strecura erori (astfel elementele dau cu oxigenul și combinații peroxidice ca, de exemplu, SO₄, în care sulful aparent are valența 8, iar cu hidrogenul o serie de metale dau combinații în care nu se respectă raportul stoichiometric) se recurge la un element tipic monovalent, fluorul. Numărul maxim de atomi de fluor, cu care se combină un element, este valența lui maximă.

În perioadă, valența elementelor față de fluor crește și este egală cu numărul grupei:

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
combinația	EF	EF ₂	EF ₃	EF ₄	EF ₅	EF ₆	EF ₇	—	—

b. Caracterul electrochimic

În perioade, caracterul electropozitiv (metalic) al elementelor scade de la stînga spre dreapta și, implicit, crește în același sens caracterul electro-negativ, metaloidic al elementelor.

Aceasta înseamnă că în partea stîngă a sistemului periodic avem elemente puternic electropozitive, cu caracter metalic pronunțat, care cedează ușor electroni, trecînd în ioni pozitivi, iar pe măsură ce ne deplasăm spre dreapta, scade caracterul metalic, elementele pierd ușurința de a ceda electroni și de a forma ioni pozitivi și crește caracterul electronegativ sau metaloidic, adică posibilitatea elementelor de a primi electroni pentru a forma ioni negativi.

În grupe, caracterul electropozitiv crește de sus în jos și, implicit, în același sens, scade caracterul electronegativ. De exemplu: în grupa I avem elemente puternic electropozitive. Dintre acestea însă cel mai electropozitiv va fi Cs, electropozitivitatea crescînd de la $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$:



Astfel, dintre toate elementele, cesiul va avea caracterul metalic cel mai pronunțat.

Concomitent cu creșterea caracterului metalic, în grupă scade caracterul metaloidic; astfel în grupa a VII-a, cel mai pronunțat metaloid va fi F, caracterul electronegativ descrescînd de la $\text{F} \rightarrow \text{J}$.



Deci, elementul cel mai electronegativ va fi fluorul.

În grupele de mijloc, și mai ales în grupa a IV-a, trecerea de la caracterul electronegativ al capului de grupă (C) la caracterul electropozitiv, pe măsură ce coborîm în grupă, se face net. Astfel, carbonul este un metaloid tipic. Siliciul prezintă unele forme alotrope, care au caracter metalic. Germaniul, care se află chiar în centrul sistemului periodic, are ambele caractere și cel metalic și cel metaloidic bine echilibrate.

Staniul și plumbul sînt metale tipice, dar prezintă și caracter metaloidic.

Sînt o serie de elemente care, ca și germaniul, posedă ambele caractere, în care unul din caractere e predominant, însă se manifestă și celălalt.

Aceste elemente fac trecerea de la metale la metaloizi, și sînt: B, Si, Ge, As, Sb și, în oarecare măsură, Se, Te, Bi și J. Primele se mai numesc și semimetale.

Elementele unei grupe se aseamănă pe bază de homologie, dar se și deosebesc. Dacă luăm combinațiile elementelor, vom vedea că și proprietățile acestora variază periodic. De exemplu: elementele grupei a II-a formează hidroxizi puternic disociați în soluțiile lor apoase. Dar și aici bazicitatea hidroxidului crește de sus în jos, pe măsură ce crește caracterul electropozitiv al metalului:

Be (OH) ₂ ,	hidroxid cu caracter amfoter;
Mg (OH) ₂ ,	hidroxid cu caracter slab bazic;
Ca (OH) ₂ ,	hidroxid cu caracter bazic mai pronunțat;
Sr (OH) ₂ ,	hidroxid cu caracter bazic puternic;
Ba (OH) ₂ ,	hidroxid cu caracter bazic foarte puternic.

- Deci, în grupă, caracterul bazic crește de sus în jos.

În perioadă, caracterul bazic al hidroxizilor scade, pentru ca treptat să apară caracterul acid al combinațiilor. Caracterul bazic al hidroxizilor crește de la dreapta spre stînga, și de sus în jos.

De exemplu, în grupa a IV-a:

C	— formează acizi;
Si	— formează acizi;
Ge	— formează acizi cu caracter amfoter;
Sn și Pb	— formează baze cu caracter amfoter.

În combinațiile de tipul HX, caracterul acid al combinației crește *în perioade*, de la stînga la dreapta.

De exemplu: $S + H_2 = H_2S$; hidrogenul sulfurat este un acid slab. $Cl_2 + H_2 = 2 HCl$; acidul clorhidric este un acid foarte puternic, disociază în soluțiile sale apoase.

În grupă, caracterul acid al combinațiilor de tip HX crește de sus în jos. De exemplu: tăria acizilor halogenați crește de la $HCl \rightarrow HJ$: $HCl < HBr < HJ$.

Deci, cel mai puternic acid de acest tip va fi acidul iodhidric HJ.

În ceea ce privește stabilitatea acizilor hidrogenați, aceasta crește în perioade, de la stînga spre dreapta, iar în grupe, de jos în sus.

Cel mai stabil acid hidrogenat va fi acidul fluorhidric (H_2F_2).

La acizii oxigenați, în perioade, tăria acidului crește de la stînga spre dreapta.

În grupele principale, tăria acidului scade de sus în jos. De exemplu:

H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$	↓	tăria acidului scade în grupe
H_4SnO_4	H_3SbO_4	H_2TeO_4	HJO_4		
Tăria acidului crește în perioade.					→

La elementele polivalente, stabilitatea combinațiilor cu valență superioară *în grupă* scade și totodată crește tendința de a da combinații cu valență inferioară.

De exemplu, luăm elementele grupei a IV-a:

Carbonul formează doi oxizi CO și CO_2 . Combinația CO_2 în care carbonul este tetravalent este foarte stabilă.

Plumbul, ultimul element din grupă, formează și el doi oxizi PbO și PbO_2 . Bioxidul de plumb PbO_2 , în care plumbul este cu valență superioară patru, este instabil și se descompune după schema: $PbO_2 \rightarrow PbO + 1/2 O_2$ în oxid de plumb în care acesta este cu valență inferioară doi.

În grupele secundare, la elementele polivalente, caracterul electropozitiv variază cu valența. În valență inferioară, elementele au caracter metalic pronunțat. Pe măsura creșterii valenței, scade caracterul metalic și apare caracterul metaloidic. De exemplu, pentru crom:

În valența II, Cr^{2+} este un metal tipic;

În valența III, Cr^{3+} este un metal tipic;

În valența VI, Cr^{6+} are caracter metaloidic, dînd respectiv acizii cromic și bicromic.

Un alt exemplu și mai elocvent îl prezintă manganul:

În valența II, Mn^{2+} are caracter metalic tipic stabil;

În valența III, Mn^{3+} are caracter metalic tipic, instabil;

În valența IV, Mn^{4+} are caracter amfoter;

În valența VI, Mn^{6+} are caracter metaloidic instabil;

În valența VII, Mn^{7+} are caracter metaloidic tipic.

În grupele secundare avem numai metale. Caracterul electropozitiv în grupe scade de sus în jos, de exemplu în grupa Ib $Cu > Ag > Au$. Cuprul este cel mai electropozitiv, iar aurul cel mai puțin metalic. Deci, în grupele secundare, caracterul electropozitiv variază invers ca în grupele principale. La fel și în celelalte subgrupe. De exemplu: $Zn > Cd > Hg$.

Valența maximă a elementelor aflate în grupele secundare coincide cu numărul grupei. Cum am văzut mai sus, în valența inferioară, ele sînt metale tipice, iar în cea superioară au caracter de metaloid.

În perioade, caracterul electropozitiv scade de la stînga la dreapta. Astfel, cuprul are caracter net metalic, pe cînd manganul, în valență superioară, e metaloid.

La elementele din grupele secundare, analogia cu elementele vecine este mai pronunțată decît la elementele din grupele principale. Analogia crește în perioade de la stînga spre dreapta, prevalînd în același sens asupra homologiei din grupe, care scade pe măsură ce mergem spre grupele mari, culminînd cu grupa a VIII-a, unde analogia elementelor este mult mai pronunțată decît homologia în alte grupe.

De exemplu: analogia dintre Fe, Co, Ni este mai mare decît homologia dintre Cr, Mo, W.

c. Periodicitatea proprietăților fizice

Dacă am reprezenta grafic unele proprietăți fizice, ca: volumul sau raza atomică, volumul sau raza ionică, punct de topire, de fierbere, tensiune de ionizare etc., în funcție de numărul de ordine Z , am obține curbe de tipul celei de mai jos, care ne ilustrează variația periodică a acestor proprietăți fizice.

Proprietățile fizice periodice sînt multiple. Vom studia pe rînd cîteva din ele.

1) *Volumul atomic*. Prin volum atomic se înțelege raportul dintre greutatea atomică și densitate, sau volumul ocupat de un atom gram:

$$V_a = \frac{G_a}{d}$$

Volumele atomice cresc și descresc periodic. Dacă am trasa o curbă pe ordonată, trecînd volumele atomice ale elementelor, iar pe abscisă numărul de ordine, ar rezulta din această curbă că, pe măsură ce numărul de ordine Z crește, volumul atomic crește și scade periodic. Vîrfurile vor fi ocupate de

metalele alcaline: Li, Na, K, Rb, Cs, așadar acestea au volumele atomice cele mai mari; dintre ele, punctul cel mai înalt îl atinge Cs.

Minimele sînt ocupate de elementele grupei a IV-a, dintre care punctul cel mai scăzut îl ocupă carbonul, deci el are volumul atomic cel mai mic.

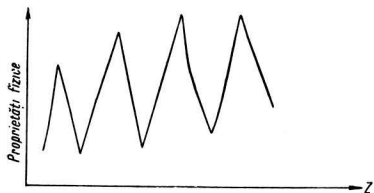


Fig. 10. Periodicitatea proprietăților fizice.

Cum în acest fenomen sarcina nucleului atomic rămîne neschimbată, cedarea de electroni, adică formarea de ioni pozitivi, are loc prin contracția volumului, deoarece nucleul pozitiv exercită atracția lui cu aceeași forță asupra unui număr mai mic de electroni. Invers, prin cîștigarea de electroni și formare de ioni negativi, se produce o dilatare de volum, deoarece atracția electrostatică a nucleului este repartizată la un număr mai mare de electroni.

Dacă elementul posedă mai multe trepte de valență, fiecărei valențe îi va corespunde și un volum ionic bine determinat.

Dacă un element posedă mai multe trepte de valență pozitivă, atunci raza ionilor scade pe măsură ce crește valența, iar în cazul unui element electronegativ, are loc fenomenul invers, raza ionilor negativi crește o dată cu valența. De exemplu:

ioni:	Sn^{1-}	Sn^0	Sn^{1+}	Se^{6+}	Se^0	Se^{2-}	Pb^{1-}	Pb^0	Pb^{3+}	Pb^{4+} ;
r_i în cm 10^{-8} :	2,15	1,58	0,74	0,4	1,13	1,91	2,15	1,74	1,32	0,84.

Acest exemplu, apare pentru Sn în (fig. 11):

Evoluția razei ionice r_i și a volumului ionic v_i în perioadă:

— se observă că în fiecare perioadă a sistemului, raza ionilor pozitivi scade cu mult, pe măsură ce crește numărul de ordine. Aceasta se datorește faptului că o dată cu numărul atomic, crește și valența elementului cu cîte o unitate, deci ionii, pierzînd electroni, iau configurația gazului nobil care a închis perioada anterioară. Deci, trecînd de la un element la altul, nucleul își mărește sarcina cu o unitate, iar numărul de electroni pierduți de atom crește tot cu o unitate; deci un număr crescînd de

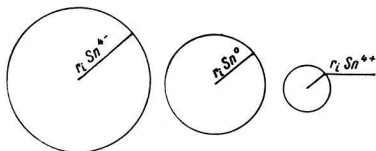


Fig. 11. Variația razei ionice a Sn cu creșterea valenței.

electroni pierduți de atom crește tot cu o unitate; deci un număr crescînd de

sarcini pozitive este repartizat la un număr constant de electroni. Aceasta duce la o contracție respectabilă a volumului ionic.

De exemplu:

Excesul de sarcini pozitive la nucleu:	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6;
ioni:	Kr ⁰	Rb ¹⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺ ;
r_i în Å:	1,98	1,49	1,27	1,06	0,87	0,69	0,62.

Toți acești ioni au configurația electronică a gazului 0 valent Kripton. Același fenomen are loc și în celelalte perioade.

Evoluția razei ionice (r_i) și a volumului ionic (v_i) în grupe:

În grupe, pe măsură ce crește numărul de ordine Z_i , crește și volumul ionic.

De exemplu:

În grupele principale:

ioni:	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺ ;
Z:	4	12	20	38	56;
r_i în Å	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43.

În grupele secundare:

ioni:	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺ ;
Z:	30	48	80;
r_i în Å	0,83	1,03	1,12.

Același fenomen se observă, dacă considerăm și celelalte grupe ale ionilor pozitivi. Aceeași dependență a razelor ionice de Z se poate observa și în grupele secundare. Dar, pe cînd în grupele principale ionii iau configurația gazului nobil apropiat, în grupele secundare ionii au cu totul altă structură. Din această cauză nu putem face comparație între r_i ale elementelor din grupele principale și secundare. Se observă însă că, razele ionice ale elementelor din grupele secundare sînt mult mai mici decît ale celor din grupele principale (în aceeași perioadă). De exemplu: raza ionului de zinc Zn^{2+} este mai mică decît a celui de calciu Ca^{2+} , iar raza ionului de cadmiu Cd^{2+} este mai mică decît a ionului de stronțiu Sr^{2+} etc.

În ceea ce privește ionii negativi, razele ionice r_i cresc cu numărul de ordine, în grupă, ca de exemplu:

Variația în grupă:

ioni:	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻ ;
Z:	9	17	35	53;
r_i în Å:	1,33	1,81	1,96	2,20.

În perioade, pentru ionii negativi hexacoordinați, avem în mod normal o scădere a razei ionice, pe măsura creșterii lui Z , deoarece acești ioni negativi au configurația gazului inert următor, cînd excesul de electroni scade pe măsură ce înaintăm în perioadă din cauza creșterii protonilor din nucleu; ca atare, atracția față de totalul electronilor este din ce în ce mai mare, pe măsură ce înaintăm în perioadă. De exemplu:

Variația în perioade:

ioni:	Si ⁴⁺	P ³⁻	S ²⁻	Cl ¹⁻ ;
Z:	14	15	16	17;
r _i în Å:	2,97	2,56	2,20	1,81.

(după dr. H. Rémy)

În general, raza ionică a ionilor pozitivi este mai mică decât raza atomică, care la rîndul ei este mai mică decât raza ionului negativ:

$$r_i^+ < r_a < r_i^-.$$

3) *Punctele de topire.* Fenomenul topirii reprezintă distrugerea rețelei cristaline cu ajutorul căldurii.

Dacă volumul atomic al elementului este mic, atracția electronilor la nucleu va fi mare, iar edificiile solide formate sînt greu de distrus, deci, punctul de topire va fi ridicat. De exemplu: carbonul, care are volumul atomic cel mai mic, are punctul de topire cel mai ridicat. În mod analog, și Si are un punct de topire ridicat.

Din contră, la elementele cu volum atomic mare, sfărîmarea rețelei se face mai ușor, deoarece atomii nu sînt strîns legați, atracția nucleului la electronii atomului învecinat este mai scăzută, datorită distanței mari. Așa, de exemplu, metalele alcaline, care au Va mare, au puncte de topire joase: cesiul se topește în mînă (Pt = 28°, 5).

Punctele de topire cele mai scăzute le au elementele zero valente: He, Ne, Ar, Kr, Xe, ale căror temperaturi de topire se apropie de zero absolut.

Punctele de topire sînt și ele în funcție de numărul de ordine Z, și avem următoarele regularități:

a) În grupele I și a IV-a principală, punctele de topire ale elementelor scad cu creșterea numărului de ordine.

În grupa I temperaturile de topire scad de la Li → Cs, iar în grupa a IV-a, de la C → Pb.

b) În grupele principale și secundare V—VIII, punctele de topire cresc cu creșterea lui Z.

De exemplu: de la O → Te; de la F → J etc.

c) În grupa I secundară nu există nici o regularitate.

d) În grupa a IV-a secundară, exceptînd thoriul (Th), punctele de topire cresc o dată cu creșterea lui Z.

e) În grupa a II-a principală nu există nici o regularitate.

f) În grupa a II-a secundară, punctele de topire ale elementelor scad pe măsura creșterii lui Z.

g) În grupa a III-a principală și secundară nu există nici o regularitate.

În perioade, punctele de topire cresc cu numărul de ordine Z pînă la grupa a IV-a și apoi scad.

În perioadele a II-a și a III-a avem o cădere bruscă între carbon și azot și alta între siliciu și fosfor.

În perioada a III-a excepție face sulful, care are un punct de topire mai mare decât ar trebui, ținând seama de locul său în sistemul periodic. Acest fenomen se datorește faptului că, molecula de sulf este poliatomică, și, deci, nu se poate compara cu elementele învecinate. Polimerizarea determină întotdeauna o ridicare a punctului de topire.

În perioada a IV-a, punctul maxim se află tot în grupa a IV-a, reprezentat prin titan (Ti) și germaniu (Ge).

În perioadele mari următoare, V și VI, punctele maxime se găsesc în grupa a VI-a, fiind reprezentate prin molibden (Mo) și wolfram (W).

În perioada a VII-a, punctul maxim de topire se află iar în grupa a IV-a, reprezentat prin thoriu (Th).

În perioadele mari: IV, V, VI apare și un al doilea maxim, dat de punctele de topire ale elementelor grupei a VIII-a Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

4) *Puncte de fierbere.* Punctele de fierbere urmează aceeași regularitate ca și punctele de topire. De asemenea, toate observațiile făcute asupra neregularităților în punctele de topire ale elementelor se referă și la punctele de fierbere.

5) *Tensiunea de ionizare.* Prin tensiune de ionizare a atomilor unui element înțelegem acea energie, măsurată în electron-volți, necesară pentru a transforma un atom în ion.

TABELA 7

Elementele		Potențiale de ordinul				
Numărul lui Mendeleev	Simbolul	1	2	3	4	5
1	H	13,59				
2	He	24,58	54,41			
3	Li	5,39	75,62	122,43		
4	Be	9,32	18,21	153,85	217,67	
5	B	8,30	25,12	37,92	259,31	340,16
6	C	11,27	24,38	47,87	64,45	392,0
7	N	14,55	29,61	47,61	77,4	97,87
8	O	13,62	35,08	44,12	77,28	113,7
9	F	17,42	34,98	62,65	87,14	114,22
10	Ne	21,56	40,96	63,43	96,90	126,43
11	Na	5,14	47,29	71,65	—	—
12	Mg	7,65	15,03	80,12	109,53	—
13	Al	5,99	18,82	28,44	119,96	154,28
14	Si	8,15	16,34	33,49	45,13	166,5
15	P	10,98	19,65	30,16	51,36	65,01
16	S	10,36	23,41	35,05	47,29	62,2
17	Cl	12,96	23,80	39,91	54,45	67,8
18	Ar	15,74	27,62	40,68	(61)	(78)
19	K	4,34	31,81	45,7	—	—
20	Ca	6,11	11,87	51,21	67,2	—

Potențialele de ordin superior, începând cu cel de ordinul 6, nu sînt incluse în tabelă. Liniuța înseamnă lipsa unor date experimentale.

Privind tabloul și graficul variației tensiunilor de ionizare primare, în funcție de numărul de ordine Z , vedem că punctele maxime ale curbei sînt ocupate de gazele zero valente (care nu formează combinații), iar minimele, de metalele alcaline (care formează ușor combinații și sînt cele mai electro-

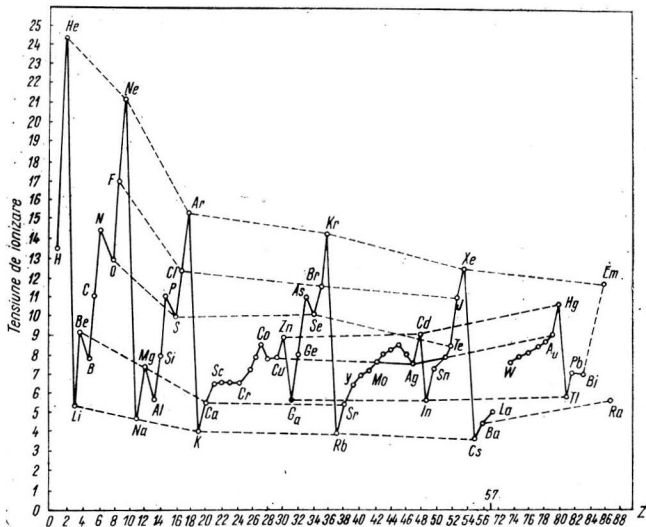


Fig. 12. Graficul tensiunii de ionizare.

pozitive). Deci, cel mai ușor se ionizează metalele alcaline, și cel mai greu, gazele zero valente.

Tensiunile de ionizare ale atomilor elementelor în grupele principale scad pe măsură ce Z crește, iar în perioade cresc o dată cu Z .

În unele grupe există însă neregularități.

Putem deosebi la elemente, tensiuni de ionizare primare, secundare, terțiare... etc., după numărul de electroni smulși din edificiul atomului, pentru a forma ionul respectiv.

Tensiunile de ionizare primare, secundare... etc. sînt valori caracteristice fiecărui element, deoarece sînt strîns legate de structura atomului, dar ele nu trebuie confundate cu energia de legătură a electronului în atom.

Forța de legătură a fiecărui electron, într-un atom (neutru), este o constantă bine determinată. Dacă smulgem atomului un electron, forța de atracție

a nucleului (ale cărui sarcini pozitive rămân neafectate) față de electronii mai puțini la număr va crește. Deci, pentru a smulge al doilea electron, va trebui cheltuită o energie mai mare etc. Deci, nu se poate confunda forța de legătură a electronilor în atom, cu forța de ionizare.

6) *Spectrele optice* sînt și ele în strînsă legătură cu structura și natura atomului.

Spectrele elementelor din aceeași grupă se aseamănă în structura lor fină.

Vom vedea mai tîrziu că, acest fapt este legat de repartiția electronilor în atom, care la elementele din aceeași grupă este analogă, adică acest fapt se bazează pe periodicitatea structurii atomului, care de altfel determină caracterul periodic și al celorlalte proprietăți fizice și chimice ale elementelor.

7) *Culoarea ionilor*. Proprietatea de a forma ioni colorați prezintă și ea un caracter periodic. Astfel, se observă că, elementele care dau ioni colorați se găsesc la mijlocul perioadelor mari, deci sînt cele mai depărtate de configurația de gaz inert (au pături electronice incomplete). Se pare că culoarea ionilor se datorește oscilației electronilor exteriori ai atomilor.

8) *Proprietăți magnetice*. Dacă o substanță sau element se află într-un cîmp magnetic exterior a cărui intensitate este H , și I este intensitatea magnetizării (adică momentul magnetic raportat la unitatea de volum), atunci raportul $\frac{I}{H} = \chi$ se numește sensibilitate sau susceptibilitate magnetică, iar

raportul dintre $\frac{\chi}{d} = X$, adică raportul dintre susceptibilitatea magnetică și densitate, este susceptibilitatea magnetică specifică, care se notează cu X și este criteriul după care se judecă comportarea substanței într-un cîmp magnetic exterior.

Se spune că susceptibilitatea magnetică X este pozitivă, atunci cînd cîmpul produs de corpul magnetizat are același sens, ca și cîmpul inductor, adică, dacă polul nord al magnetului se află în fața polului sud al cîmpului indus.

Susceptibilitatea magnetică este negativă, atunci cînd cîmpul indus este de sens contrar cu cîmpul inductor (exterior), adică polul nord al magnetului se află în fața polului nord al magnetului indus:

Din acest punct de vedere, substanțele se împart în trei clase:

- 1) Substanțe diamagnetice, pentru care X este negativ;
- 2) Substanțe paramagnetice, pentru care X este pozitiv și
- 3) Substanțe feromagnetice, pentru care X este pozitiv, dar are o valoare mult mai mare decît în cazul substanțelor paramagnetice (un paramagnetism exagerat).

Aceste proprietăți magnetice sînt și ele fenomene legate de structura atomilor. Diamagnetismul este caracteristic substanțelor ale căror atomi au

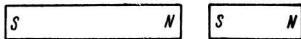


Fig. 13. Susceptibilitatea magnetică specifică pozitivă.

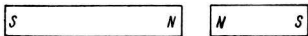


Fig. 14. Susceptibilitatea magnetică specifică negativă.

structură electronică simetrică, adică electronii formează câmpuri magnetice închise. Majoritatea substanțelor sînt diamagnetice. Deci, diamagnetismul este o proprietate de bază a substanțelor.

Acolo unde avem atomi cu electroni necuplați, adică structură electronică asimetrică, deci câmpuri magnetice nesatisfăcute, vom avea fenomenul de paramagnetism. Dintre substanțele paramagnetice fac parte: gazele O_2 , O_3 , NO_2 , ClO_2 ; metalele Pt, Pd, K, Na, Mn, Al, Cr etc. și un mare număr de săruri.

Dacă aceste câmpuri magnetice interioare neînchise se închid printr-un câmp exterior, avem de-a face cu fenomenul de feromagnetism.

Substanțe feromagnetice sînt: fierul, cobaltul, nichelul, gadoliniul, magnetita, precum și unele aliaje ale acestor metale și ale manganului care în aliaje devine feromagnetic.

Aceeași substanță poate face parte dintr-o clasă sau cealaltă, după starea moleculară. Astfel, de exemplu, metalele alcaline sînt paramagnetice, în stare metalică, și diamagnetice, în combinațiile lor, adică în stare de ioni.

Fierul, care este feromagnetic, în stare de vapori devine diamagnetic. De asemenea, sărurile metalelor feromagnetice sînt paramagnetice, de exemplu $FeCl_3$.

Mai sînt o serie întregă de proprietăți fizice periodice, dintre care avem: compresibilitatea, duritatea, conductibilitatea termică și electrică, care sînt și ele funcții periodice de numărul de ordine.

Însă nu toate proprietățile fizice sînt și periodice. Astfel, frecvența liniilor spectrelor de raze X, este funcție liniară de numărul de ordine Z, și nu periodică. La fel și căldura atomică este funcție liniară de greutatea atomică.

Capitolul VIII

STRUCTURA ATOMULUI

1. Scurt istoric

Încă din antichitate, oamenii au început să observe fenomenele, să le studieze și să tragă concluzii generale asupra celor observate. Așa s-au născut teoriile.

Teoriile cu privire la proprietățile materiei au apărut treptat, pe măsura acumulării cunoștințelor asupra fenomenelor ce au loc în natură. Meritul de a fi dezvoltat cunoștințele asupra materiei revine filozofilor materialişti, deoarece ei considerau materia ca fiind singura realitate obiectivă, existentă în afara conștiinței noastre, și au făcut studii pentru cunoașterea proprietăților ei, spre deosebire de filozofii idealişti, care considerau că formele de existență și mișcare ale materiei, fenomenele naturii sînt dirijate de forțe exterioare, mistice, care guvernează universul și nu de legi obiective, naturale.

Încă din antichitate, filozofii materialişti au emis teorii asupra proprietăţilor şi a formelor de mişcare ale materiei. Astfel s-a formulat teoria diversităţii materiei, teoria unităţii materiei etc.

Mai târziu s-a pus întrebarea dacă materia este continuă sau discontinuă. O primă contribuţie la această problemă au adus-o Leucip şi Democrit (sec. VI şi V î.e.n.) cu teoria atomistă a materiei enunţată de ei, în care se arată că materia este discontinuă, şi că este formată din particule mici, indivizibile numite atomi.

Mult mai târziu, în secolul al XVII-lea Robert Boyle dezvoltă această idee, introducând noţiunea de element, şi arată că din unirea elementelor rezultă marea diversitate de corpuri compuse.

Dalton, la începutul secolului al XIX-lea, precizează că elementele sînt formate din atomi indestructibili, omogeni, de formă şi mărime invariabilă, diferiţi de la element la element prin mărimea şi greutatea lor, şi că ei nu se pot transmuta, dar că se unesc unii cu alţii pentru a forma substanţe compuse.

Proust, în 1815, emite ipoteza că, greutatea atomică a elementelor este un multiplu al greutăţii hidrogenului, luat ca unitate, şi de aici ideea că la baza elementelor ar sta atomul de hidrogen, iar atomii celorlalte elemente ar fi formaţi dintr-un număr mai mic sau mai mare de atomi de hidrogen condensaţi.

Această ipoteză a fost puternic combătută de Berzelius şi Stas care determină greutăţile atomice a mai multor elemente şi arată că ele sînt numere fracţionare, de exemplu, clorul care are greutatea atomică 35,45 sau cuprul care are greutatea atomică 63,54.

Cu toate acestea, ipoteza lui Proust marchează un moment important în istoria dezvoltării chimiei, şi anume, pentru prima dată a fost enunţată ideea că atomul ar fi un edificiu complex, compus din părţile mai mici, deci nu este unitar şi indivizibil.

Tot la începutul secolului al XIX-lea, Avogadro, făcînd studii asupra gazelor, emite teoria moleculară, teorie combătută de Dalton şi Berzelius, care nu concepeau existenţa moleculelor formate din atomi identici. Cu timpul însă, ipoteza lui Avogadro s-a verificat în practică, şi o dată cu lucrările lui Cannizzaro ea a fost recunoscută ca fiind o lege naturală.

Astfel, încetul cu încetul, s-au pus bazele teoretice ale chimiei moderne.

Un salt calitativ în dezvoltarea chimiei l-a constituit descoperirea şi enunţarea legii periodicităţii şi elaborarea sistemului periodic al elementelor, de către Mendeleev (în a doua jumătate a secolului trecut), în care se stabileşte că proprietăţile elementelor variază periodic în funcţie de greutăţile lor atomice.

Concluzia era că atomii nu sînt entităţi omogene şi indivizibile, cum le-a caracterizat Dalton, ci există anumite părţi din atom, care se reproduc din timp în timp (pe măsură ce mergem în ordinea crescîndă a greutăţii atomice a elementelor), lucru ce aduce cu sine repetarea periodică a proprietăţilor elementelor. Deci, atomii nu constituie un tot unitar, ci sînt edificii complexe, formate din părţi constitutive asemănătoare.

Analiza spectrală duce şi ea la concluzii asemănătoare. Numărul mare de linii în spectrele elementelor se explică prin oscilaţia unor părţi (particule) din atom.

Care este natura acestor particule, cum sînt ele dispuse spațial în atomi, aceasta constituie obiectul studiului capitolului de față.

O serie de fapte experimentale, acumulate în decursul secolului trecut și la începutul secolului nostru, au făcut posibilă lămurirea structurii atomului. Aceste experiențe, efectuate cu mijloace din ce în ce mai perfecționate și avînd ca obiect studierea din ce în ce mai adîncă a fenomenelor, au culminat prin punerea în evidență a comportării unui singur atom, izolat, experiențe efectuate cu ajutorul spintariscopului, a camerei de ceață (camera Wilson) și a contorului Geiger-Müller, în care efectele produse se datoresc particulelor componente ale atomilor.

În restul experiențelor, rezultatele sînt date de comportarea în condiții identice a unui număr foarte mare de atomi, și ele au o valoare statistică. De exemplu: căldura specifică, greutatea, presiunea gazelor etc.

2. Teoria electromagnetică a luminii — teoria lui Maxwell

Maxwell, în teoria sa, spune următoarele:

Undele electrice, datorite curenților oscilatorii, se propagă cu viteza luminii. Radiațiile luminoase sînt un caz special al undelor electromagnetice, iar originea luminii trebuie căutată în oscilațiile maselor electrice.

În concluzie, masele electrice, în oscilația lor, emit unde electromagnetice din care face parte și lumina, ca un caz particular.

Helmholtz susține, că masele electrice în mișcare ar fi constituite din particule sau atomi de electricitate, în mișcare, și aceste mase (particule sau atomi de electricitate), în mișcare, ar fi cauza luminii emise, deci și cauza formării spectrelor optice, specifice fiecărui element. În concluzie, în atom trebuie să existe mase electrice, care prin oscilația lor emit lumină pentru a forma aceste spectre.

3. Ionizarea gazelor

Fenomenul de ionizare a fost observat încă mai demult de către Faraday și apoi de către Svante Arrhenius (1887), care a arătat că, dacă se trece un curent electric continuu prin soluția apoasă a unui acid, bază sau o sare oarecare, de exemplu NaCl sau H_2SO_4 , acestea devin bune conducătoare de electricitate, datorită formării de ioni pozitivi și ioni negativi.

Gazele sînt rele conducătoare de electricitate, dar în anumite condiții ele pot deveni bune conducătoare, de exemplu:

- a) în jurul unui arc electric în funcțiune;
- b) în jurul motoarelor electrice în funcțiune;
- c) sub acțiunea razelor ultraviolete;
- d) sub acțiunea razelor X sau Roentgen;
- e) în jurul substanțelor radioactive, sub acțiunea radiațiilor emise.

În toate aceste cazuri se formează ioni gazeși, analogi ioniilor obținuți prin dizolvarea unui electrolit (acid, bază sau sare) în apă, adică atomi de gaz

căroră li s-au alipit sau din care au plecat una sau mai multe sarcini electrice. Datorită acestor ioni, gazul devine bun conducător de electricitate. O dată cu dispariția ionilor, conductibilitatea gazului dispare. Dispariția aceasta a ionilor este accelerată de prezența unui câmp electric sau magnetic.

Dacă lăsăm să pătrundă ioni de gaz într-un spațiu suprasaturat cu vapori de apă, unde înainte aveam o atmosferă limpede, se observă apariția ceții.

Aceasta se datorește faptului că, în jurul ionilor gazoși, vaporii de apă condensează, formînd picături mici, microscopice, adică ceață. Deci, încă o proprietate a ionilor este aceea de a servi drept centri de condensare într-o atmosferă de vapori saturați.

Ionizarea se explică prin plecarea din atomul de gaz a unor sarcini electrice negative (în acest caz se formează un ion gazos pozitiv). Deci, ionii poartă sarcini electrice elementare.

Natura acestor sarcini s-a lămurit prin experiențele de mai jos:

4. Descărcări electrice în gaze rarefiate

Dacă luăm un tub de sticlă în care s-au sudat doi electrozi metalici și-i legăm la polii unei bobine de inducție (care este o sursă de curent pulsator continuu de înaltă tensiune) și, în același timp scoatem treptat aerul sau gazul cu care a fost umplut tubul, se observă că, la diferite presiuni ale gazului din tub, descărcările sînt de natură diferită.

Dacă presiunea este 0,1 — 1 mm Hg, în tub se produc scînteii luminoase. Transportul electricității de la un electrod la altul se face prin intermediul unor molecule sau atomi, purtînd una sau mai multe sarcini electrice, adică așa-numiții „ioni gazoși”, iar în partea îngustă a tubului apare o lumină caracteristică pentru gazul respectiv.

Mecanismul formării ionilor gazoși este următorul: dacă luăm, de exemplu, un atom gazos și-l supunem acțiunii unui câmp electric, atomul neutru din punct de vedere electric va începe să se deformeze, în sensul că sarcinile electrice pozitive (+) și cele negative (—) sînt atrase de polii opuși respectivi. Această deformare a atomului gazos merge pînă la un anumit moment, cînd fie din cauza tensiunii, fie din cauza apropierii atomilor de poli, se învinge forța de legătură a electronului din atom și aceasta se rupe de el.

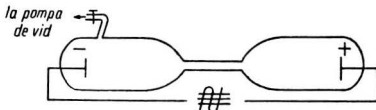


Fig. 15. Tub pentru descărcări electrice.

Electronul, smuls din atom, va circula liber în tub și, deoarece el posedă o sarcină electrică negativă, se va îndrepta cu viteză mare spre anod. În drumul său se ciocnește de alți atomi și, dacă energia lui este suficientă, poate smulge alți electroni din atomii cu care s-a ciocnit, transformîndu-i în ioni. Ionii gazoși formați astfel, prin pierderea a unuia sau a mai multor electroni, se încarcă cu una sau mai multe sarcini pozitive (după numărul de electroni smulși).

Pe măsură ce mărim tensiunea la borne, numărul de ioni formați este din ce în ce mai mare și, la un moment dat, obținem în tub descărcări continue, care sînt însoțite de o luminescență caracteristică fiecărui gaz.

Aceste descărcări luminoase sînt folosite pentru studierea spectrelor gazelor. Tuburile în care se efectuează experiența și care sînt reprezentate în figura 15 se numesc tuburi Plücker sau Geissler.

Dacă continuăm să scoatem gazul din tub, la o presiune de 0,01 mm Hg și mai mică de 0,01 mm, transportul electricității nu se mai face cu ajutorul ionilor (care sînt în cantitate mult prea mică la o astfel de presiune), ci cu ajutorul particulelor elementare de electricitate, și avem așa-numite raze catodice, adică salturi de electroni de pe catod pe anod. De pe catod pornesc numeroase particule de electricitate, adică raze catodice care se îndreaptă cu viteză mare în direcția anodului. Razele catodice nu sînt caracteristice fiecărui gaz, ci sînt identice pentru oricare ar fi gazul din tub. Razele catodice diferă între ele ca energie. Aceasta însă depinde numai de tensiunea aplicată la electrozi.

Proprietățile razelor catodice:

a) Razele catodice, indiferent de poziția celor doi electrozi, se propagă întotdeauna în linie dreaptă.

Dacă luăm două tuburi, unul obișnuit și unul curbat, în primul tub, fasciculul de raze cade normal de pe catod, perpendicular pe anod.

În al doilea tub, razele catodice cad perpendicular pe peretele curbat al tubului, în care loc apare o fluorescență.

b) Razele catodice sînt oprite de corpuri opace. Dacă în drumul razelor

catodice punem un obstacol material (de exemplu un cristal), acesta absoarbe electronii și nu-i lasă să treacă. În unele cazuri, în urma lovirii corpului opac de către electronii rapizi ai razelor catodice, aceste substanțe devin fluorescente sau chiar fosforescente.

c) Razele catodice provoacă fosforescența și fluorescența anumitor substanțe. De exemplu, sticla tubului, cînd este lovită de razele catodice, devine fluorescentă.

Fluorescența este fenomenul prin care un corp sau o substanță anu-

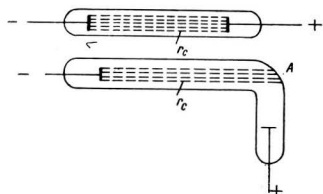


Fig. 16. Proprietățile razelor catodice:
A — zonă în care apare fluorescența sticlei;
 r_c — raze catodice

mită emite unde electromagnetice luminoase (lumină), sub acțiunea unei energii dinafară (calorică, electrică etc.), adică este fenomenul prin care o substanță sau un corp transformă impulsul de energie primit dinafară (calorică, electrică, cosmică etc.) în energie luminoasă. Fenomenul de fluorescență are loc atîta timp cît ține excitația exterioară. O dată cu încetarea impulsului, încetează și fluorescența.

Fosforescența este o fluorescență, adică o emisie de lumină care are loc după încetarea impulsului exterior. Substanța continuă să emită lumină și după ce excitația s-a terminat.

d) Razele catodice sînt deviate în cîmp electric și magnetic.

Dacă cu ajutorul unei diafragme realizăm un fascicul îngust de raze catodice și dacă se trece acest fascicul printr-un cîmp electric, între plăcile unui condensator, el este deviat de la drumul rectiliniu pe care îl are. Din deviația (observată pe un ecran, care devine fluorescent sub acțiunea razelor catodice, de exemplu, o placă (a) pe care este depusă sulfură de zinc, ZnS) suferită de razele catodice în cîmpul electric, s-a stabilit că aceste raze sînt compuse din particule negative (ele sînt atrase spre polul pozitiv și respinse de cel negativ), denumite de Stoney (1891) electroni.

Acești electroni au o energie foarte mare. Viteza lor este determinată de tensiunea dintre cei doi electrozi și este cuprinsă între valorile:

$$30\,000 - 150\,000 \text{ km/s.}$$

O deviație analogă suferă razele catodice și în cîmp magnetic. Dacă luăm un fascicul de raze catodice și-l trecem printr-un cîmp magnetic, fasciculul va fi deviat într-un plan perpendicular pe liniile de forță ale cîmpului exterior, după regula mîinii stîngi.

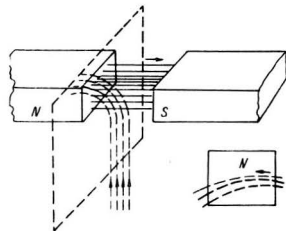


Fig. 18. Deviația razelor catodice, datorită unui cîmp magnetic.

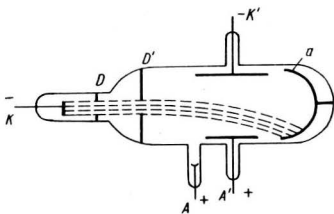


Fig. 17. Deviația razelor catodice, datorită unui cîmp electric.

Din deviația razelor catodice în cîmp electric și magnetic, cunoscînd sarcina electrică elementară, J.J. Thomson (1897) a calculat masa electronului, care este egală cu $1/1840$ parte din masa atomului de hidrogen sau a cărui greutate raportată la a 16-a parte din greutatea unui atom de oxigen este 0,0005485.

Sarcina electrică pe care o transportă o astfel de particulă este $4,802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. Această sarcină a fost determinată de Millikan într-o experiență celebră prin simplitatea ei.

Experiența constă în măsurarea iuțelii cu care cad picăturile microscopice de ulei, pulverizate în aer, în cîmpul electric ce se stabilește între două plăci orizontale ale unui condensator electric. Pentru aceasta, într-un spațiu adecvat

experienței se introduce o ceață fină de ulei mineral pulverizat, format din picături sferice de mărimi microscopice. Atîta timp cît picăturile de ulei nu au sarcini electrice, ele sînt supuse numai forței de gravitație, în virtutea căreia cad la baza dispozitivului. Inuțala de cădere liberă (care se poate măsura cu mare precizie) este aceeași pentru toate picăturile (respectiv ea depinde numai de diametrul picăturii și de viscozitatea aerului și se poate calcula exact din aceste date).

Dacă se încarcă picăturile de ulei cu electricitate, ceea ce se poate realiza fie prin introducerea în acest spațiu a razelor catodice, fie prin iradiere cu raze X, raze ultraviolete sau cu raze provenite dintr-un element radioactiv și se pune acest sistem între plăcile unui condensator, în acest caz, asupra picăturilor de ulei, pe lîngă forța gravitației, va mai acționa și forța de atracție (respectiv respingere) electrostatică și această forță va fi direct proporțională cu mărimea sarcinii absorbite de picătura de ulei și cu intensitatea cîmpului exterior. Stabilind o anumită intensitate a cîmpului electric exterior, observăm că vitezele de cădere ale picăturilor se modifică, și anume, ele variază cu mărimea și semnul sarcinii electrice. Din aceste variații ale vitezei picăturilor, se calculează mărimea sarcinii picăturii observate. S-a putut stabili astfel că sarcinile electrice, foarte mici, ale diferitelor picături se deosebesc între ele prin multiplii de numere întregi ale unei anumite cantități minime de electricitate care este sarcina electrică elementară. Un corp nu poate fi încărcat cu o cantitate de electricitate mai mică decît această sarcină elementară și nici cu un multiplu de număr fracționar al ei. Din multe sute sau mii de citiri, s-a ajuns să se stabilească pentru sarcina elementară de electricitate, adică pentru sarcina electronului, valoarea mai sus amintită.

De reținut este faptul că această valoare de $4,802 \times 10^{-10}$ u.e.s. este aceeași pentru toți electronii, indiferent de natura substanței din care au fost smulși (pentru razele catodice, indiferent de gazul din tub sau de materialul din care este confecționat catodul) și de viteza cu care se propagă.

Pentru a ilustra mărimea sarcinii electronului amintim că, pentru a obține un curent de un amper (adică $1 \text{ coulomb} \times 1 \text{ secundă}$), trebuie să treacă în fiecare secundă $6,25$ trilioane de electroni.

Alte proprietăți ale razelor catodice sînt:

e) Impresionează placa fotografică și provoacă reacții chimice.

f) Străbat foițe subțiri de metal. De exemplu: dacă sudăm o foiță subțire de aluminiu în peretele de sticlă al tubului catodic, razele catodice pot ieși prin această „fereastră” în aer.

Concluzii ce se pot trage din studiul razelor catodice:

Din atom se pot smulge cu cea mai mare ușurință părți negative, adică electroni. Deoarece acești electroni sînt identici pentru toți atomii, înseamnă că ei sînt părți constitutive ale tuturor atomilor.

Cum acești electroni sînt încărcăți cu electricitate negativă și deoarece atomul în starea sa fundamentală este neutru din punct de vedere electric, înseamnă că restul atomului este încărcat pozitiv.

Descoperirea electronului, ca particulă negativă constituantă a substanței, a îndreptat cercetările spre găsirea unei părți analoge, pozitive, avînd masă egală cu a electronului și sarcină egală, dar opusă.

Această particulă pozitivă, denumită pozitron, a fost găsită de-abia mult mai târziu, în anul 1932, de către Anderson, și aceasta datorită faptului că pozitronul este mult mai strâns legat de substanță ca electronul, avînd nevoie de o energie de circa un milion de ori mai mare, pentru a-l smulge din atom.

Studiul descărcărilor electrice, în gaze rarefiate, a arătat că atomul este un edificiu complex, din care cel mai ușor de smuls este electronul. Pe baza acestor constatări, Thomson, în anul 1904, dă primul model de atom.

Thomson își imaginează atomul ca o masă pozitivă, omogenă, neutralizată total de electronii care se află așezați în mod simetric în masa pozitivă de densitate uniformă.

Acest model a fost infirmat de Rutherford, care în anul 1911 își execută celebra sa experiență, în urma căreia dă un nou model al atomului. Despre aceasta vom reveni mai pe larg.

În tuburile de descărcări, în gaze rarefiate, pe lângă razele catodice, s-a mai observat încă un fenomen, și anume:

5. Razele anodice sau canal

Dacă construim un tub catodic, în care mutăm catodul spre centrul tubului și-l confectionăm dintr-o sită sau pînză metalică, observăm că în afara razelor catodice obișnuite, care se propagă în linie dreaptă de la catod spre anod, în spatele catodului se naște un flux electric, care se mișcă în sens opus razelor catodice și este compus din particule pozitive animate de înveli mari.

Acest flux de raze s-a numit raze anodice (deoarece par a lua naștere din anod) sau raze canal.

Aceste raze au fost supuse analizei pentru a li se stabili natura și proprietățile.

Din deviația razelor anodice, într-un câmp electric sau magnetic, s-a stabilit că ele sînt încărcate pozitiv.

Tot din deviația în câmp electric s-a stabilit că ele diferă în funcție de natura gazului din tub și de materialul din care sînt confectionați electrozii.

S-a stabilit că aceste raze canal sînt compuse din diferiți ioni gazeși, încărcăți cu sarcini pozitive diferite, proveniți din gazul din tub și din materialul anodului și catodului.

De exemplu: dacă în tub vom avea hidrogen, în razele canal vom găsi ioni pozitivi de hidrogen: H^+ , H_2^+ , H_3^+ ..., iar dacă în tub introducem și vapori de mercur, în razele canal vom mai găsi și ioni de mercur: Hg^+ și Hg^{++} . Prin urmare, razele anodice sînt mai complexe decît razele catodice.

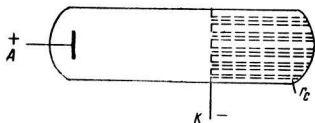


Fig. 19. Formarea razelor anodice:
 r_c — raze canal.

Prin măsurarea devierilor în câmp magnetic și electric s-au determinat masa și sarcina ionilor gazoși.

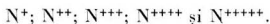
Încărcarea cu sarcini pozitive se produce prin plecarea din atomii sau moleculele gazoase inițiale ale electronilor.

Mecanismul formării ionilor gazoși este următorul: dacă luăm, de exemplu, un atom gazos oarecare, aflat în tubul anodic și-l supunem tensiunii dintre cei doi electrozi, anodul va atrage electronii, iar catodul va atrage partea pozitivă a atomului. Dacă tensiunea dintre electrozi este suficientă pentru atomul respectiv, ca să învingem forța de legătură dintre electroni și restul atomului, acesta se rupe de atom și începe să se deplaseze cu viteză mare spre anod. Restul atomului, pierzînd electroni se încarcă pozitiv și este atras de catod, spre care se îndreaptă cu viteză mare. Ajungînd în dreptul catodului fie că se ciocnește de acesta și primește de la el electroni cu care se reface atomul gazos neutru, fie că pătrunde cu viteză mare prin orificiile catodului (catodul e confecționat fie din plasă metalică, fie din placă metalică cu orificii sau canale) și se mișcă, în virtutea inerției, în spatele catodului, depărtîndu-se de el, cu o mișcare uniform frînată (datorită atracției catodului) pînă ce se oprește și recade pe catod.

În concluzie: fiecare atom conține sarcini pozitive legate de particula materială grea, alături de un număr de electroni, egal cu numărul sarcinilor pozitive.

Numărul maxim de sarcini pozitive pe care le poate dobîndi un ion gazos este egal cu numărul electronilor pe care îi are și îi poate pierde atomul neutru.

De exemplu: dacă umplem un tub anodic cu azot și variem tensiunea la electrozi, pe măsura creșterii tensiunii vom obține raze anodice formate din ioni de azot:



Pentru heliu vom obține ionii He^+ și He^{++} .

Hidrogenul poate pierde un singur electron, transformîndu-se în ionul pozitiv H^+ , care nu e altceva decît protonul, o particulă foarte importantă, cu masa egală aproximativ cu cea a hidrogenului H : 1,0078.

Metalele alcaline: K, Na etc. pierd de obicei un electron, pentru a se transforma în ioni pozitivi.

Pentru a smulge al doilea electron metalelor alcaline, sau al șaselea electron azotului, este nevoie de o cheltuială de energie de circa 10 ori mai mare. Deci, există în atomi electroni care sînt mai slab legați și electroni care au forțe de legătură mai mari. De aici s-a născut ideea că, electronii ar fi așezați în atom nu la întîmplare și în același mod, ci pe diferite nivele, unii fiind mai aproape de partea pozitivă, deci mai bine legați de atom, iar alții mai îndepărtați de partea pozitivă, deci mai ușor de smulși din atom.

Din studiul făcut asupra razelor catodice s-a descoperit încă un fenomen deosebit de important, și anume:

6. Raze X sau Roentgen

Cercetînd razele catodice, Roentgen, în 1895, descoperă un nou tip de rază, pe care le numește raze X.

Punînd în drumul razelor catodice o placă metalică, denumită anticatod, a observat că razele catodice sînt oprite. În schimb, de pe suprafața anticatodului pornește un flux de raze, care, lovind pereții de sticlă ai tubului, provoacă fluorescența acestuia și ies afară din tub.

Un ecran din platinocianură de bariu $Ba[Pt(CN)_4]$ plasat în afara tubului și lovit de aceste raze, devine, de asemenea, puternic fluorescent, iar o placă fotografică, învelită în hîrtie neagră, este voalată de razele X.

În anul 1912, Laue, studiînd razele X, arată că ele sînt de natură ondulatorie, ca și lumina, dar se deosebesc de aceasta prin lungimea de undă λ , mult mai scurtă.

Deci razele X sau Roentgen fac parte din familia oscilațiilor electromagnetice, pe care schematic o reprezentăm mai jos:

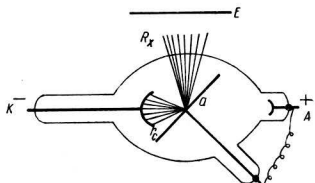


Fig. 20. Formarea razelor X:

a — anticatod; r_c — raze catodice; R_x — raze X; E — ecran.

Raze	Raze	Raze	Raze	Raze	Raze	Raze	Unde
cosmice	γ	X	ultra-violete	Raze vizibile	infra-roșii	calorice	kilo-
←	←	→	←		→	centrimetrice,	metrice
						unde	radio
						Herziene	→

Fig. 21. Clasificarea oscilațiilor electromagnetice.

Proprietățile razelor X:

1. Razele X se propagă în linie dreaptă.
2. Ele nu sînt deviate nici în cîmpul electric, nici în cel magnetic.
3. Nu au sarcină electrică.
4. Ionizează gazele, deci au energie mare.
5. Provoacă fluorescența și fosforescența multor substanțe.

Străbat corpurile opace, cum ar fi: lemnul, țesăturile, metalele etc. și sînt oprite numai de straturile groase de metal, sau de elementele de la baza sistemului periodic, cum ar fi plumbul sau ionii de bariu.

6. Impresionează placa fotografică.

7. Distrug cu timpul celulele vii. Acțiunea îndelungată a razelor X asupra unei părți a corpului nostru produce leziuni greu vindecabile.

Razele X iau naștere prin lovirea electronilor rapizi din razele catodice de un obstacol material. Lungimea de undă a razelor X formate depinde de materialul din care e confecționat anticatodul și este cu atât mai mică, cu cât materialul e format din elemente mai grele, adică de la baza sistemului periodic.

Mecanismul de formare a razelor X este următorul:

Anticipînd puțin în expunerea noastră vom afirma că atomul este constituit din straturi de electroni și dintr-un nucleu.

Dacă dinafară vine un electron, animat de o viteză mare, acesta poate pătrunde în atom, în spațiul gol dintre electroni. Electronii atomului îl vor respinge și se poate întîmpla ca el să nu pătrundă decît în straturile electronice exterioare ale atomului, unde ciocnindu-se cu electroni îi poate smulge și atunci atomul devine ion. Dacă, însă, acest electron reușește să pătrundă în straturile electronice mai adînci, aflate în apropierea nucleului și ciocnindu-se de un electron interior reușește să-l smulgă, atunci locul electronului plecat va rămîne gol. Acest loc gol va fi ocupat de electronii aflați pe straturile mai exterioare. Iarăși anticipăm spunînd că: atunci cînd un electron de pe un strat exterior sare pe un strat interior, se emite energie. Energia emisă e cu atât mai mare, deci lungimea de undă va fi cu atât mai mică, cu cât locul gol (deci electronul smuls) se află mai aproape de nucleu.

Dacă electronul a fost smuls de pe stratul din imediata apropiere a nucleului, prin completarea locului gol, se emite energie sub formă de radiație X. Pentru elementele mai grele, spectre de emisie în X se obțin și la smulgerea electronilor de pe straturile L , M , N etc.

Cu cât atomul lovit va fi mai greu, stratul interior de electroni va fi mai apropiat de nucleu, deci lungimea de undă a radiației X va fi mai mică. Deci, razele X emise sînt caracteristice fiecărui element.

8. Razele X prezintă fenomenul de difracție și interferență. Această proprietate a fost aplicată cu succes la studiul rețelelor cristaline.

Din studiul razelor X se pot trage concluzii asupra structurii atomului:

1. Barkla arată că un corp lovit de raze X emite trei feluri de radiații:

a) Raze catodice, adică un flux de electroni, care au o energie mult mai mică decît electronii din razele catodice, care au produs razele X incidente, sînt deci mai blînde. E oarecum un fenomen invers producerii razelor X. De fapt este un fenomen fotoelectric.

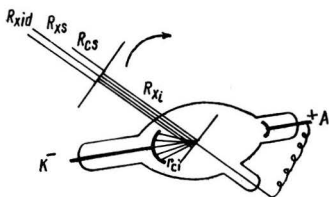


Fig. 22. Obținerea razelor X caracteristice:

r_{ci} — raze catodice incidente; R_{xi} — raze X incidente; R_{cs} — raze catodice secundare; R_{xs} — raze X secundare; R_{xid} — raze X primare difuzate, identice cu R_{xi}

b) Raze X de aceeași tărie cu cele incidente (sau primare) obținute prin difuziunea razelor X, prin corpul lovit.

c) Raze X, caracteristice corpului lovit, numite raze secundare, a căror duritate este mai mică decât a razelor primare.

Cu cât atomii obstacolului lovit sînt mai grei, cu atît tăria lor va fi

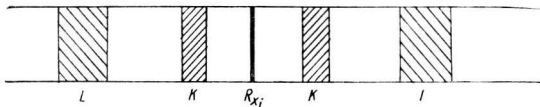


Fig. 23. Formarea spectrelor K și L de raze X

mai mare (adică lungimea de undă λ mai mică) și λ razei incidente se apropie de λ razei secundare.

Barkla arată că, în razele secundare, deosebim două grupe de radiații: K și L .

Dacă, în drumul radiațiilor secundare obținute prin lovirea cu raze X a unui cristal, punem o placă fotografică, vom obține după dezvoltare următoarea imagine (fig. 23), în care avem în mijloc impresia lăsată pe placă a razelor incidente, difuzate prin cristale, apoi de o parte și de alta vom obține un grup de linii K , apoi mai departe, mai puțin intens și mai difuz vom avea grupul de linii L .

Dacă luăm un cristal ce conține un element mai greu, grupul K se apropie mai mult de spațiul central (la fel și grupul de linii L), ceea ce denotă că, lungimea de undă λ a liniei K , pentru elementele mai grele, se apropie de λ razei incidente.

Siegbahn arată că, pentru elementele mai grele, razele X secundare conțin, pe lângă grupele K și L , și grupe M și N .

Aceste grupe K , L , M și N reprezintă spectrele de raze X ale elementelor.

Elementele își păstrează spectrele de raze X, chiar și în combinații, dar în combinații vom avea suprapuse spectrele tuturor elementelor constituente și, de aceea, se preferă să se lucreze cu elemente.

De exemplu, dacă lovim cu raze X un cristal de clorură de sodiu vom obține spectrele suprapuse ale sodiului și clorului.

Între anii 1912 și 1913, Moseley studiază sistematic spectrele de raze X ale elementelor și observă că frecvența liniilor de raze X sau lungimea lor de undă sînt funcții liniare de greutatea atomică dar, apoi, după un studiu mai aprofundat, stabilește că această funcție nu depinde de greutatea atomică, ci de numărul de ordine Z , din sistemul periodic.

El stabilește relația matematică în care se arată că frecvența liniilor analoge (de exemplu K) din spectrele de raze X ale elementelor este proporțională cu pătratul numărului de ordine Z din sistemul periodic, minus o constantă b :

$$\nu = c^2 (Z - b)^2$$

sau

$$\sqrt{\nu} = c (Z - b)$$

în care:

c și b sînt constante, iar Z este numărul de ordine al elementului.

Dacă reprezentăm grafic (fig. 24) liniile spectrelor de X, pe abscisă punînd numerele de ordine Z , iar pe ordonată rădăcina pătrată din numărul de undă $\sqrt{\nu}$ (numărul de undă $\nu' = \frac{1}{\lambda}$ este invers proporțională cu lungimea de undă, sau este egală cu frecvența împărțită la viteza luminii c).

$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ unde $c = 300\,000$ km/s) obținem o linie dreaptă pe care punctele care marchează coordonatele fiecărui element se găsesc la distanțe egale. Dacă pe aceste linii există distanțe mai mari, adică dublul distanței obișnuite între puncte, înseamnă că acolo lipsește un element.

Astfel s-a stabilit lipsa elementelor cu $Z = 43, 61, 72, 75, 85$ și 87 . O parte din acestea au fost ulterior găsite cu ajutorul spectrelor de X pe care le dădeau minereurile care conțineau aceste elemente. Astfel a fost găsit hafniul (72), în minereurile de zirconiu și reniul (75), în minereurile de mangan.

Tot pe această cale s-a stabilit că între H și U nu există decît 92 elemente și că între H și He nu mai există nici un alt element.

O dată cu lucrările lui Moseley, s-au explicat și inversiunile făcute de Mendeleev pe baza proprietăților elementelor pentru perechile de elemente: Ar — K, Co — Ni și Te — I.

Dacă inversiunile erau arbitrar și nu corespundeau realității, pe graficul variației frecvenței în funcție de Z ar fi apărut o linie frîntă în acel loc. Dar toate inversiunile s-au înscris pe aceeași dreaptă și totodată s-a arătat că

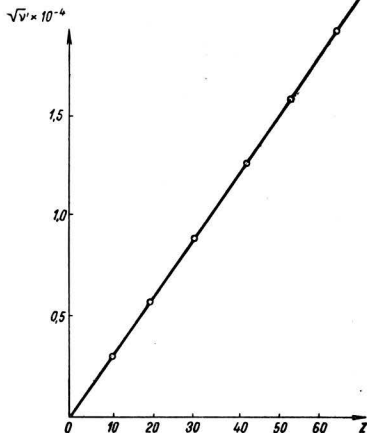


Fig. 24. Variația frecvenței de X funcție de numărul de ordine.

proprietățile elementelor variază nu în funcție de greutatea lor atomică, ci în funcție de numărul Z , care nu este o simplă etichetă a elementului, ci are o adîncă semnificație fizică.

Mai tîrziu, un alt cercetător, Van der Brek, face legătura între numărul Z și sarcinile pozitive și negative din atom și arată că Z reprezintă în realitate numărul de sarcini + din nucleul atomic. La elementele ușoare,

numărul atomic sau numărul de ordine Z este egal cu jumătatea greutateii atomice. Mai departe vom vedea că, din toate experiențele efectuate (inclusiv din studiul radioactivității și din experiențele lui Rutherford) se stabilește că, sarcina pozitivă a nucleului este egală cu numărul de ordine al elementului (Z) din sistemul periodic și, totodată, este egal cu numărul electronilor din atom, deoarece acesta este neutru din punct de vedere electric.

Astfel se lămurește sensul fizic al numărului de ordine.

Concluziile pe care le putem trage din studiul spectrelor de raze X ale elementelor sînt următoarele:

a) În atom electronii sînt dispuși pe anumite nivele de energie, corespunzătoare seriilor K , L , M , N , O etc., din spectrele de raze X .

b) Frecvența sau lungimea de undă a unei linii din spectrul de raze X este direct legată de numărul de ordine Z , deci de poziția elementului în tabloul lui Mendeleev.

Aceste concluzii, coroborate cu rezultatele studiului radioactivității naturale a elementelor, au permis stabilirea structurii atomului.

În ceea ce privește aplicațiile practice ale razelor X , ele sînt multiple:

Astfel spectrele de raze X se folosesc în scopuri analitice, pentru stabilirea prezenței unui element într-un amestec, fără a-l izola.

De asemenea, datorită proprietății de difracție și interferență a razelor X , ele pot fi folosite la studiul rețelelor cristaline, pentru stabilirea constantei rețelei sau a razelor ionice.

Razele X au căpătat o largă întrebuințare în practica medicală. Chiar numai la un an după descoperirea lor, în anul 1896, Roentgen construiește prima instalație de radiologie.

Analiza roentgenografică a corpului nostru se bazează pe faptul că, o parte a corpului nostru: pielea, mușchii, mucoasele, sîngele și lichidele din corp etc. sînt transparente față de razele X , în schimb, oasele nu. Astfel oasele pot fi cercetate cu ușurință în caz de leziuni sau deformări de care suferă. Totodată organele noastre au transparențe diferite, deci ele pot fi urmărite pe ecranul fluorescent pe care apar sub formă de umbre.

O altă întrebuințare a razelor X este tratamentul roentgenografic, adică iradierea țesutului bolnav cu raze X . Astăzi se folosește larg, împreună cu alte tratamente, în tratarea cancerului sau altor tumori.

Razele X se mai întrebuințează în practica metalurgică pentru analize de aliaje și pentru depistarea crăpăturilor sau a fisurilor interne.

7. Radioactivitatea naturală

Descoperirea radioactivității este oarecum în legătură din punct de vedere istoric, cu descoperirea razelor X .

Becquerel, în anul 1896, intuind existența unei relații între apariția razelor X și fluorescența peretelui de sticlă a tubului în care au loc descărcările electrice, a cercetat o serie de substanțe fluorescente cu scopul de a stabili dacă acestea nu emit radiații de tipul razelor X , chiar în stare

neexcitată. El a lucrat la început cu sărurile de uraniu fluorescente și a observat că, în prealabil, expuse la soare, aceste săruri impresionează placa fotografică.

Odată, lăsînd un tub de substanță slab expusă la soare pe niște plăci fotografice, la dezvoltare a găsit că acestea erau puternic impresionate. În urma acestui fapt a repetat experiența cu aceeași sare, dar neexpusă, în prealabil, la soare și a găsit și de data aceasta plăcile la fel de puternic impresionate.

Făcînd analiza minereului a văzut că această proprietate de a impresiona placa fotografică spontan, fără o excitație dinafară se datorește elementului uraniu. Din studii ulterioare a constatat că această proprietate uraniul și-o păstrează indiferent de combinația în care se află.

El a mai stabilit că această proprietate nu este influențată de nici un factor extern, nici de lumină, nici de căldură, nici de energia electrică etc. Studiînd proprietățile radiațiilor emise, Becquerel a stabilit că aceste raze:

- a) influențează placa fotografică;
- b) străbat corpurile opace;
- c) ionizează aerul din jur și gazele;
- d) provoacă fluorescența și fosforescența ca și razele X.

Acest fenomen a fost denumit radioactivitate.

Soții Curie (Marie Curie-Sklodowska și Pierre Curie) au întreprins studii sistematice asupra uraniului metalic și a combinațiilor lui și au arătat că proprietățile lui radioactive nu depind de starea de agregare și nici de faptul dacă se găsește în stare pură sau în combinații.

În anul 1898, Marie Curie arată că și thoriul prezintă fenomenul de radioactivitate.

Soții Curie, studiînd pechblendă — principalul minereu de uraniu —, găsesc că resturile de la separarea uraniului sînt mai radioactive decît uraniul însăși.

Separînd două fracțiuni din pechblendă, cea de Ba și cea de Bi, în anul 1898, Marie Curie descoperă un nou element radioactiv, pe care-l numește poloniu și care este de 1 000 de ori mai radioactiv ca uraniul, iar ca proprietăți chimice este asemănător cu bismutul al cărui homolog superior este.

Din fracțiunea de bariu, care prezenta o radioactivitate de un milion de ori mai mare ca uraniul, în anul 1910 Marie Curie izolează radiul, un metal cu însușiri chimice asemănătoare bariului, al cărui homolog superior este.

În pechblendă, radiul se găsește în cantități foarte mici. Pentru a separa un gram de radiu pur, este nevoie de 7 tone de pechblendă. În alte mine-reuri, el se găsește în concentrație și mai mică, cam 0,001 g/tonă.

În anii următori, studiul asupra elementelor radioactive s-a extins. Astfel, Debierne găsește și separă tot din pechblendă, elementul actiniu, un homolog superior al lantanului.

De asemenea, s-a găsit că și K și Rb prezintă o slabă radioactivitate.

Radiațiile emise de substanțele radioactive au fost studiate și s-a stabilit că au următoarele proprietăți:

- a) ionizează gazele;

- b) excită fluorescența și fosforescența unor substanțe;
- c) străbat corpurile opace;
- d) produc efecte calorice — dau căldură;
- e) impresionează emulsia plăcilor fotografice;
- f) provoacă reacții chimice;
- g) distrug substanțele organice, bacterii, țesuturi vii, mai ales țesuturi tinere — în acest sens se folosesc în terapia cancerului;
- h) energia degajată este incomparabil mai mare ca energiile ce intră în joc în reacțiile chimice;
- i) energia degajată este independentă de factorii externi.

Din studiul radiațiilor s-a mai stabilit că ele nu sînt omogene, ci sînt compuse din mai multe feluri de emisii. Rutherford supune radiațiile acțiunii unui cîmp electric și magnetic și constată că ele sînt compuse din trei părți și stabilește totodată natura radiațiilor emise.

Introducînd radiațiile emise de elementele radioactive între plăcile unui condensator, Rutherford a constatat că radiațiile se despart în trei fascicule. Unul care este puternic atras de polul pozitiv al condensatorului, altul care este atras spre polul negativ, iar al treilea fascicul care rămîne nedeformat și se propagă în linie dreaptă. Devierile spre cei doi poli ai condensatorului au loc într-un plan perpendicular pe poli și sînt analoge comportărilor în cîmp electric al razelor catodice, anodice și X (fig. 25, a).

În cîmp magnetic avem o deviație analogă, însă într-un plan perpendicular pe liniile de forță, după regula mîinii stîngi (fig. 25, b).

Aceste trei radiații au fost studiate pe rînd și li s-au determinat natura și proprietățile.

Razele α . Fascicula de raze care este atrasă de polul negativ al condensatorului a fost denumită alfa (α). Razele α sînt analoge razelor canal. Ele sînt încărcate pozitiv și sînt compuse din aceleași particule, indiferent de elementul radioactiv din care au provenit. Diferă însă ca energie între ele, în funcție de elementul radioactiv din care provin.

Aceste raze sînt oprite de o foiță de aluminiu sau de hîrtie mai groasă. Ele au o energie foarte mare și ionizează gazele mai puternic ca razele β și γ . Viteza particulelor este de circa 30 000 km/s, deci cam a zecea parte din viteza luminii.

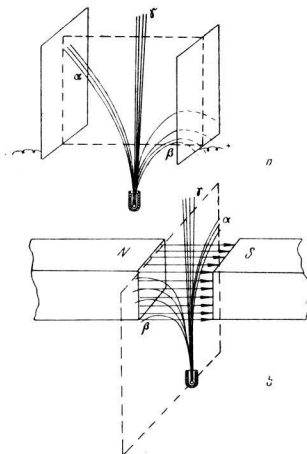


Fig. 25. Deviația radiațiilor radioactive în cîmp electric (a) și în cîmp magnetic (b).

Masa particulelor α este de 4 ori mai mare ca masa hidrogenului și poartă două sarcini pozitive. S-a stabilit că ele sînt atomi de heliu dublu ionizați, adică nuclei de heliu.

Avînd masa egală cu 4 și o viteză de circa 30 000 km/s și două sarcini pozitive, ele au deci o energie foarte mare. Cantitatea cea mai mare din energia degajată în fenomenul de radioactivitate revine particulelor α .

Proprietățile ca și natura razelor α s-au stabilit printr-o serie de experiențe, cum ar fi: deviația în cîmp electric sau magnetic cu ajutorul căreia s-au determinat existența și mărimea sarcinii electrice, precum și viteza particulelor α .

Determinarea numărului de sarcini ale fiecărei particule s-a făcut măsurînd electromagnetic sarcina pozitivă pe care o dobîndește, într-o secundă, un conductor izolat așezat în calea razelor α emise de un preparat radioactiv și stabilind totodată printr-o metodă oarecare numărul de particule α emise de acest preparat, în același interval de timp (de exemplu spintariscop sau cameră de ceață, contor Geiger-Müller).

Deosebit de concludentă, cu privire la natura razelor α , este experiența făcută de Rutherford și Soddy (1902), constînd în introducerea de raze α , printr-un perete subțire, într-un vas de sticlă prevăzut cu doi electrozi și vidat. În acest vas se constată după cîtva timp prezența heliului, prin spectrul său excitat în mod obișnuit, prin descărcări electrice.

Totodată mineralele conținînd elemente radioactive înglobează întotdeauna și heliu, iar preparatele elementelor radioactive, emițătoare de raze α , au un conținut în heliu cu atît mai mare cu cît sînt mai vechi.

Din toate acestea rezultă că particulele α sînt într-adevăr nuclee de heliu, care devin atomi obișnuiți după ce captează doi electroni de la atomii înconjurători.

Recunoașterea radiațiilor, precum și stabilirea unor proprietăți, cum ar fi: durata de existență, viteza de propagare, numărul de particule emise pe secundă sau proprietatea de a ioniza gazele, se efectuează printr-o serie de metode deosebit de valoroase, mai ales prin simplitatea lor și prin precizia rezultatelor date.

Una din aceste metode este spintariscopul.

Unele substanțe solide, cristalizate cum ar fi: sulfura de zinc (blendă cu un conținut mic în Cu) diamantul, calcita, fluorina etc. au însușirea de a produce o mică luminozitate sau scînteiere, în locul în care sînt lovite de particule încărcate electric, animate de mișcări rapide, de exemplu de raze α .

Aceste scînteieri pot fi observate cu ajutorul unei lupe sau microscop.

Fiecare din aceste scînteieri este efectul lovirii unui atom. Deci, prin acesta observăm efectul produs de un singur atom (metoda scînteierii, a fost, la vremea ei, prima dovadă vizuală a existenței unor atomi individuali).

Cu ajutorul spintariscopului se poate determina numărul de particule emise pe secundă de o substanță radioactivă (numărînd scînteierile produse într-o perioadă de timp cunoscută).

De asemenea, schimbînd distanța de la substanța radioactivă la ecran, se observă că la un moment dat, la o distanță anumită nu mai apar scînteieri și s-a văzut că pentru fiecare substanță radioactivă există o distanță

anumită, limită, dincolo de care nu pot ajunge particulele α . Din măsurarea acestei distanțe s-a stabilit durată precisă a particulelor în aer.

Cu ajutorul spintariscopului se mai poate determina și numărul lui Avogadro. Pentru aceasta se numără, pe de-o parte, particulele α emise, de exemplu de o anumită cantitate de Ra, într-un anumit timp, și se măsoară, pe de altă parte, volumul heliului produs de aceeași cantitate de Ra.

Cunoscând numărul de atomi de He într-un volum anumit în condițiile experienței, prin calcul se determină numărul de atomi conținuți în 22,4 l He în condiții normale.

Metodele cele mai exacte pentru determinarea radiațiilor se bazează pe însușirea acestora de a ioniza gazele prin care trec. Particulele încărcate electric și animate de viteze mari elimină câte un electron planetar din straturile exterioare ale moleculelor (sau atomilor) gazelor pe care le lovesc în drumul lor. Prin aceasta, moleculele (sau atomii) gazului se transformă în ioni gazoși pozitivi (electronii rezultați au o viață de sine stătătoare scurtă).

Cel mai puternic efect ionizant îl produc particulele α care au masa și sarcina cea mai mare. Acestea dau naștere unui număr mare de ioni gazoși, pe centimetru de drum parcurs.

Razele β produc o ionizare mult mai slabă.

O importanță deosebită în studiul fenomenelor nucleare, datorită simplității aparatului și a rezultatelor foarte precise pe care le dă, o are camera de ceață (Wilson 1912) care se bazează pe proprietatea razelor α de a ioniza aerul.

Se știe că vaporii de apă suprasaturați nu se condensează decât în jurul anumitor germeni sau centri de condensare. Rolul acesta, în cazul de față, îl joacă ionii gazoși.

Partea esențială a aparatului este un spațiu, umplut cu aer sau cu un alt gaz, prevăzut cu un piston.

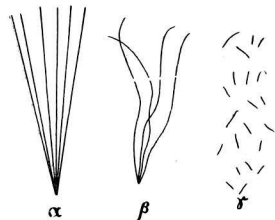


Fig. 27. Schema urmelor în camera de ceață a razelor α , β și γ .

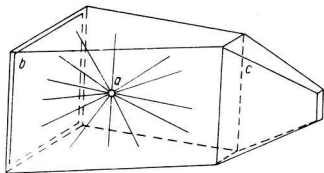


Fig. 26. Schema spintariscopului:

a — substanță radioactivă ce emite raze; b — ecran; c — parte a spintariscopului unde se montează obiectivul microscopului.

Dacă în acest spațiu introducem vaporii de apă, sau mai bine de alcool și mărim brusc, cu ajutorul pistonului, volumul camerei, gazul prin destindere se răcește, iar vaporii devin suprasaturați. Dacă acum introducăm în această cameră printr-unul din pereți, care este subțire, radiații ale unei substanțe radioactive, o particulă α pătrunsă în spațiu va ioniza aerul din jurul său, ionii gazoși formați vor condensa în jurul lor picături ultra-microscopice de apă care sînt vizibile (dire de ceață), deci de-a lungul

traectoriei particulului α se va forma o diră vizibilă de ceață care se poate observa fie cu ochiul, fie că se poate fotografia.

Și razele β pot fi observate în camera de ceață. Drumul lor este caracterizat printr-o diră mai subțire, întreruptă din loc în loc și schimbându-și adesea direcția. Razele γ nu ionizează direct aerul, ci numai prin intermediul unor electroni secundari ce iau naștere în număr mare la trecerea lor prin gaze (fig. 27).

Cu ajutorul camerei lui Wilson se pot detecta substanțele radioactive, se poate stabili drumul liber al particulei α (și a celor β) care este caracte-

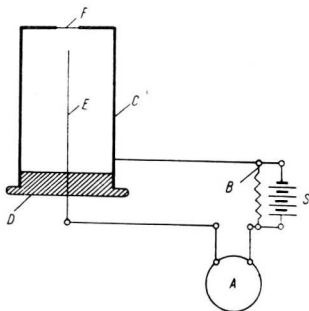


Fig. 28. Schema contorului Geiger-Müller;
C — cilindru; E — electrod central; D — dop;
A — aparat de înregistrat descărcările; S — sursă
de curent; B — rezistență; F — fereastră
transparentă pentru razele α , β .

material permițând intrarea particulelor studiate și este umplut cu un gaz la o presiune cât mai potrivită măsurătorii, diferită de la gaz la gaz. Între cei doi electrozi stabilim un potențial care să fie ceva mai mic decât potențialul de descărcare (adică necesar pentru a se produce o scînteie electrică). Dacă introducem acum în acest cilindru o particulă încărcată electric, de exemplu, o particulă α , aceasta ionizează aerul.

Ionii fiind mai buni conducători de electricitate decât gazul din care au provenit, potențialul care inițial a fost inferior potențialului de descărcare, devine egal sau superior acestuia și în cilindru se produce descărcarea sub formă de scînteie. Printr-un montaj special, cuprinzînd rezistențe și condensatori, descărcarea este întreruptă după un timp foarte scurt (circa 10^{-2} s) și aparatul este gata pentru detectarea unei noi particule.

Fiecare particulă ce pătrunde în cilindru provoacă o descărcare (scînteie). Fiecare descărcare este înregistrată de un dispozitiv special.

Studiind particulele α , printr-o serie de metode, dintre care cele mai importante au fost amintite mai sus, s-a stabilit că ele sînt particule mate-

rică pentru fiecare substanță radioactivă. Așezînd camera de ceață într-un cîmp magnetic, așa încît drumul particulei, din cauza devierii, să ia forma unui cerc, măsurînd raza cercului, cîmpul fiind cunoscut, se poate calcula viteza particulei și masa ei, deci și energia pe care o are.

Tot pe baza proprietății particulelor emise de substanțele radioactive de a ioniza moleculele sau atomii gazei se mai bazează încă o metodă de detectare și studiere a proprietăților radiațiilor radioactive, și anume: contorul de radiații, după Geiger-Müller.

Acest contor se compune dintr-un cilindru metalic, formînd unul dintre electrozi, și un al doilea electrod, de forma unei sîrme, așezată axial prin intermediul unui dop izolat. Cilindrul este prevăzut cu o fereastră dintr-un

riale, cu masă relativ mare $M = 4$ care poartă două sarcini electrice elementare pozitive $e = 2+$, animate de viteze mari de ordinul 3×10^9 cm/s, deci sînt particule cu energie foarte mare. Drumul liber în aer este între 2 — 8 cm.

Din aceste date, s-a dedus că particulele α , emise spontan de substanțele radioactive, nu pot proveni decît din partea din atom care posedă cea mai mare energie, adică din nucleu. Ca argument în plus în favoarea acestei ipoteze sînt cele două sarcini pozitive ale particulei α , deoarece sarcini pozitive există numai în nucleu.

Razele β sînt analoge razelor catodice; ele sînt formate din electroni în mișcare, dar electronii care formează razele β au viteze mult superioare electronilor din razele catodice, deci au și energie mai mare.

În ceea ce privește proprietățile razelor β , ele sînt analoge proprietăților razelor catodice.

Razele β ionizează aerul din jur sau orice gaz.

Ele străbat foițe de aluminiu mai groase decît cele străbătute de razele catodice (au energie mai mare).

Razele β excită fluorescența și fosforescența unor substanțe și impresionează placa fotografică.

Electronii din razele β au viteze mari, unii ajungînd pînă la 0,99 din viteza luminii. Determinarea vitezei s-a făcut prin diferite metode, printre care și prin comportarea în cîmp electric și magnetic, unde razele β suferă o deviație în sens opus razelor α . De asemenea s-a observat că ele se dispersează, în cîmp electric sau magnetic, adică suferă o deviație inegală. Aceasta se datorează faptului că electronii au viteze diferite (fig. 29).

Avînd viteze mai mari și masă mai mică decît razele α , electronii razelor β sînt mult mai penetranți, mai duri. Drumul liber în aer este pînă la 100 cm.

Razele γ formează fasciculul nedeviat în cîmp electric și magnetic. Ele sînt analoge razelor X, adică sînt unde electromagnetice, dar sînt mult mai dure, mai penetrante decît oricare radiație X, deci au energie mai mare. Lungimea de undă λ a razelor γ este de circa 10 ori mai mică decît a celor mai dure radiații X, pe care le putem produce.

Razele γ străbat pereți groși metalici (străbat 30 cm Fe) și trec prin plăci de plumb de cîțiva centimetri grosime. În aer străbat o distanță pînă la 115 m.

Mecanismul de formare a razelor γ este analog cu cel al razelor X, numai că ele provin nu din învelișul electronic al atomului, ci din nucleu.

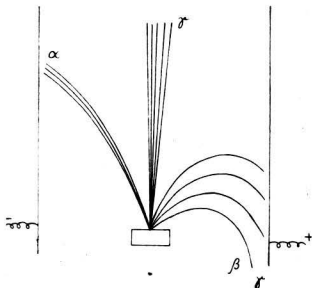


Fig. 29. Dispersia razelor β în cîmp electric.

Din studiul fenomenului de radioactivitate naturală tragem concluzia că atomul este departe de a fi un tot omogen și indestructibil, ci este format din părți constitutive mici și că în atom există o parte care în anumite condiții devine instabilă emițând radiații β (electroni), radiații α (ioni pozitivi de heliu) și unde electromagnetice de natura razelor X, însă de energie mult mai mare decât a celor mai dure raze X, deci acea parte a atomului posedă o energie mult mai mare.

8. Modelul nuclear (planetar) al atomului după Rutherford

Răspunsul, cu privire la repartiția sarcinilor pozitive și negative în atom, a fost dat de Rutherford în anul 1911, printr-o experiență care a rămas celebră.

Rutherford a lăsat să treacă raze α prin foițe subțiri de diferite metale (fig. 30).

El a observat că cea mai mare parte a particulelor α străbat metalele fără să întâmpine vreo piedică, întocmai ca într-un spațiu gol.

Aceste raze sînt proiectate pe un ecran (*b*) în punctul *e*. Dar el a mai observat că o altă parte a razelor α sînt deviate din calea lor; unele din ele (mai multe la număr) suferă deviații mai mici, altele (mai puține la număr) sînt deviate mai tare (pînă la 150°) sau sînt chiar întoarse din drum. Punînd un ecran și în fața foiței (*c*) a observat prezența particulelor α reflectate de suprafața metalică. Concluzia ce se poate trage din aceste observații este că: atomul în cea mai mare parte este *spațiu gol*.

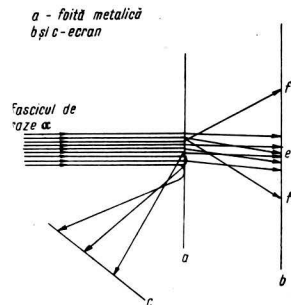


Fig. 30. Schema experienței lui Rutherford.

Particulele α suferă deviații atunci cînd trec prin apropierea unor componente ale atomului, care poartă sarcini electrice. Prin calcul s-a stabilit că, deviațiile foarte mici ale particulelor α sînt provocate de sarcinile electrice mici ale electronilor din atom, dar devierile mai mari nu mai pot fi provocate de electroni care au o masă de $4 \times 1840 \approx 7000$ ori mai mică decât a particulei α . Deci, în atom trebuie să existe o

regiune, o componentă, în care este înglobată toată sarcina pozitivă a atomului și aproape toată masa atomului, care respinge particulele α , cu atît mai mult cu cît ea se apropie mai mult de acest nucleu, deci și deviația ei va fi cu atît mai mare.

Pentru ilustrarea acestor rezultate experimentale, Rutherford a imaginat un model al atomului (fig. 31) inspirat după sistemul solar. În acest model, sarcinile pozitive sînt concentrate într-un singur nucleu a cărui sarcină și mărime s-a calculat din numărul relativ al particulelor α ricoșate și în care se găsește concentrată aproape toată masa atomului.

În jurul nucleului se rotesc electroni, întocmai ca planetele în jurul soarelui, pe orbite circulare sau eliptice urmînd legile lui Kepler.

S-au făcut o serie de măsurători și s-au stabilit dimensiunile atomului. Astfel, diametrul acestui microcosm este de aproximativ 10^{-8} cm (diametrul atomului).

Diametrul electronului este de ordinul 10^{-13} cm, iar diametrul nucleului atomilor celor mai mari este de ordinul 10^{-12} cm. Diametrul nucleului de hidrogen, adică a protonului este de ordinul 10^{-16} cm.

Pentru a ne da seama de proporțiile dintre diversele componente ale atomului și a distanțelor dintre ele să facem următoarea operație: înmulțim cu 10^{16} toate mărimile de mai sus și atunci vom avea:

$$\varnothing \text{ atomului} = 10^8 \text{ cm} = 1\,000 \text{ km};$$

$$\varnothing \text{ electronului} = 10^3 \text{ cm} = 1\,000 \text{ cm};$$

$$\varnothing \text{ protonului} = 10^0 \text{ cm} = 1 \text{ cm}.$$

Cum am amintit mai sus, aproape întreaga masă a atomului este concentrată în nucleu. Dacă facem raportul dintre densitatea atomului (adică raportul dintre greutatea atomului și volumul atomic) și densitatea nucleului (adică raportul dintre greutatea nucleului și volumul său) găsim că nucleul este mai dens decît întreg atomul de circa 100 milioane ori ($10^{-8} \cdot 10^{16} = 10^8$).

Ilustrăm cele de mai sus cu următorul exemplu: dacă am lua (ipotețic) nucleii atomilor de aur și am umple cu ei un volum de 1 cm^3 , greutatea acestui cm^3 va trebui să fie de 150 milioane de ori mai mare decît greutatea unui centimetru cub de aur, care este 20 g, deci:

$$150\,000\,000 \times 20 = 3 \text{ miliarde g};$$

$$= 3 \text{ milioane kg}.$$

Dacă am încărcă cu acest centimetru cub un tren, atunci vom avea nevoie de $\frac{3\,000\,000}{10\,000} = 300$ vagoane a cîte 10 tone.

Dacă considerăm că un vagon are 5 m lungime, trenul va fi lung de $300 \times 5 = 1\,500 \text{ m} = 1,5 \text{ km}$.

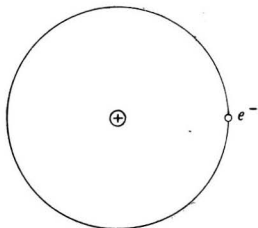


Fig. 31. Modelul atomic planetar al lui Rutherford.

Făcînd comparație între densitatea materiei dintr-un atom și cea din sistemul solar, Aston arată că în atom materia este mai rară decît entitățile astronomice din sistemul solar.

Din calculul devierilor particulelor în experiența lui Rutherford, la diferitele metale, s-a putut calcula sarcina pozitivă a nucleului atomilor și s-a văzut că cifrele obținute pentru fiecare caz coincid, în limita erorilor experienței, cu numărul atomic Z . Generalizînd, s-a tras concluzia că numărul sarcinilor pozitive ale nucleului unui atom este egal cu numărul de ordine al elementului, respectiv în tabloul lui Mendeleev, așa cum el se determină și din spectrul de raze X al elementului după Moseley (vezi mai sus).

Numărul de ordine este, pe de altă parte, egal și cu numărul electronilor din atom, căci în atomul neutru sarcina pozitivă a nucleului este compensată de sarcinile electrice negative ale electronilor.

Modelul atomic planetar al lui Rutherford, în care distingem un nucleu central care are concentrată în el toată masa atomului și sarcinile pozitive ale atomului și în jurul căruia se află electronii, formînd așa-numitul înveliș electronic, explică bine calitativ multe însușiri ale atomilor. Electronii, care se află în rotație în jurul nucleului, pentru a compensa cu forța centrifugă pe care o dobîndesc forța de atracție a nucleului, explică proprietățile magnetice ale materiei.

Existența unor cîmpuri magnetice, în interiorul atomului, datorită electronilor în mișcare, permite înțelegerea însușirilor optice ale atomilor.

Cercetarea nucleilor iese din cadrul obiectului chimiei; de ea se ocupă fizica nucleară.

Învelișul de electroni al atomilor este însă de un interes imediat pentru chimie, fiindcă de construcția lui depind însușirile chimice și, în mare parte, cele fizice ale atomilor.

În cele ce urmează ne vom ocupa mai îndeaproape de acestea.

Răspunsul la întrebarea cum sînt repartizați electronii în atom, este dat cel mai bine de analiza spectrală în domeniul vizibil, ultraviolet și X , adică de cercetarea fenomenelor ce au loc la emisia sau absorbția de unde electromagnetice de către atomi.

9. Spectrul hidrogenului

Spectrul cel mai simplu, pe care-l întîlnim la elemente, este spectrul hidrogenului.

Dacă introducem hidrogen într-un tub Geissler (vezi pag. 85) și-l supunem descărcărilor electrice la o presiune între 0,1 — 1 mm Hg, în partea îngustă a tubului apare o lumină specifică gazului din tub. Această lumină poate fi analizată cu ajutorul unui spectroscop. Dacă lăsăm să treacă un fascicul din această lumină prin prismele unui spectroscop, aceasta este descompusă în linii înguste, care apar luminoase pe un fond întunecos. Dacă în acest loc punem o placă de fotografiat, iar prismele și lentilele spectrografului le confectionăm din cuarț, se obține pe placa de fotografiat în afara liniilor situate în spectrul vizibil și cele din ultraviolet.

În spectrul hidrogenului, ca și în acela al altor elemente, se observă o serie de linii distincte. Cu cât aceste linii sînt situate spre lungimi de undă mai mici, cu atît ele sînt mai apropiate unele de altele și mai puțin intense, așa că ultimele dintre ele nu mai pot fi bine observate. Apoi la o anumită lungime de undă (la limita seriei) spectrul de linii se transformă într-un spectru continuu (fig. 32).

În această regiune se emit toate lungimile de undă și nu numai unele linii.

Pentru hidrogen au fost găsite mai multe serii în zone de lungimi de undă diferite. Astfel, s-a găsit o serie în ultraviolet, una în vizibil și trei în

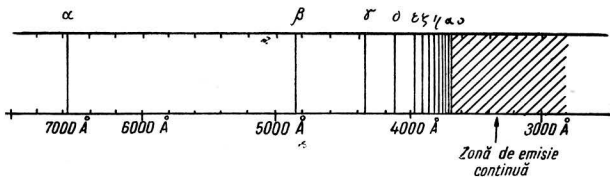


Fig. 32. Spectrul hidrogenului: seria lui Balmer.

infraroșu. Fiecare din aceste serii este urmată de o regiune de absorbție (sau emisie) continuă (limita seriei), care mărginește seria înspre partea cu lungimi de undă mici a spectrului.

Cercetînd spectrul hidrogenului, s-a observat că succesiunea liniilor care compun diferitele serii urmează o regularitate simplă.

Balmer, în anul 1885, găsește relația dintre lungimile de undă ale diferitelor linii care compun seria, pentru spectrul vizibil al hidrogenului (seria Balmer) și care este exprimată prin formula:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ unde } n > 2.$$

Pe baza acestei relații s-a calculat λ și pentru celelalte serii precum urmează:

1) Seria lui Lyman (în ultraviolet)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ unde: } n = 2, 3, 4, \dots$$

2) Seria lui Balmer (în vizibil)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ unde: } n = 3, 4, 5, 6, \dots$$

3) Seria lui Paschen (în infraroșu)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ unde: } n = 4, 5, 6, 7, \dots$$

4) Seria lui Brackett (în infraroșu)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ unde: } n = 5, 6, 7, \dots$$

5) Seria lui Pfund (în infraroșu îndepărtat)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ unde: } n = 6, 7, \dots$$

Pentru limita seriei n tinde spre ∞ și avem pentru $1/\lambda$ în seria lui Lyman următoarea valoare:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R.$$

Iar pentru seria lui Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{1}{4} R.$$

La fel se poate calcula și pentru celelalte serii.

Vedem dar că, emisia de energie scade când mergem de la seria lui Lyman spre cea a lui Pfund.

În infraroșu avem degajarea cea mai mică de energie:

$$\frac{1}{\lambda} = R \frac{1}{5^2} - \frac{1}{\infty} = \frac{R}{25}.$$

Formularea generală a expresiilor de mai sus este:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

în care avem:

$R = 109\,679,43 \text{ cm}^{-1}$ constanta lui Rydberg, care este o constantă universală, determinată pe diverse căi cu cea mai mare precizie;

n_1 este un termen constant pentru o serie dată și reprezintă seria;

n_2 este un termen curent, care ia pentru spectrul hidrogenului valori întregi și mici și caracterizează liniile seriei.

Întotdeauna $n_2 > n_1$.

Spectrele atomilor mai grei sînt analoge spectrului hidrogenului, dar sînt mai complicate. În expresia pentru determinarea lui λ , n_1 și n_2 iau valori fracționare.

Asupra spectrelor elementelor mai grele vom reveni în capitolele următoare.

Explicația relației de mai sus nu s-a putut face decît după apariția lucrărilor lui Bohr, care bazat pe *teoria cuantelor*, dă modelul atomului de hidrogen și emite postulatele cunoscute azi sub numele de postulatele lui Bohr.

10. Teoria cuantelor

Max Planck (1900), cercetînd legile radiației corpurilor, a găsit că emisia și absorbția luminii sînt fenomene discontinue. Dacă un atom oarecare absoarbe o cantitate de energie, în speță energie luminoasă, atunci el trece de la o stare de mai săracă energie E_1 , într-o altă stare mai bogată de energie E_2 . Cînd atomul emite lumină are loc fenomenul invers: el trece de la o stare de energie mai bogată E_2 , la una mai săracă E_1 .

Planck a observat că stări intermediare nu există. Trecerea de la o stare energetică la alta nu se poate face continuu, ci numai în salturi. Diferența de energie a celor două stări ale atomului $E_2 - E_1$ este egală cu cantitatea de energie emisă sau absorbită de atom. Această porție de energie a fost denumită cuantă de energie și în cazul luminii o cuantă de lumină.

Această cuantă de energie este proporțională cu frecvența ν a luminii ($\nu = \frac{c}{\lambda}$), și anume:

$$E_2 - E_1 = h\nu.$$

Constanta de proporționalitate h poartă numele de *constantă lui Planck*. Ea a fost măsurată pe diverse căi și este egală cu:

$$h = 6,62 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s}.$$

Lumina deci se comportă ca și cum ar fi compusă din particule de lumină, numite cuante de lumină sau fotoni și are deci o structură corpusculară ca și materia și electricitatea.

Spre deosebire însă de electricitate, unde atomul de electricitate, adică electronul, era același, indiferent de proveniența lui, cuantele de lumină nu sînt egale între ele, ci energia lor variază în funcție de variația frecvenței luminii emise sau absorbite și aceasta este cu atît mai mare, cu cît lungimea de undă λ este mai mică sau respectiv frecvența ν mai mare.

Această teorie a schimbului de energie prin cuante este în contradicție cu teoria clasică a luminii (Maxwell), care consideră lumina ca o energie ce se propagă prin *undă* electromagnetice, iar teoria cuantică o consideră ca fiind formată din corpusculi materiali.

Teoria clasică explică foarte bine o serie de fenomene, cum ar fi: difracția, interferența, polarizarea luminii. În schimb, nu poate explica fenomenele ce

au loc la absorbția și emisia de lumină. Acestea din urmă sînt însă foarte bine elucidate prin teoria cuantică a lui Planck, teoria cuantică neputînd explica însă fenomenele de difracție, interferență etc., legate de propagarea luminii.

S-a ajuns la concluzia că, ambele teorii sînt aplicabile într-un domeniu restrîns și nu se pot extinde asupra domeniului celeilalte teorii.

Astfel absorbția și emisia de lumină țin de domeniul teoriei cuantice care explică toate fenomenele ce au loc la emisia sau absorbția de lumină, iar propagarea luminii ține de domeniul teoriei clasice electromagnetice a luminii.

De-abia recent, prin noile contribuții aduse de mecanica ondulatorie, prin introducerea noțiunii de corpusecul-undă s-a făcut o punte de legătură între cele două teorii.

11. Modelul atomului de hidrogen după Bohr

Prima teorie cantitativă a atomului a fost elaborată de Niels Bohr în anul 1913, pentru atomul cel mai simplu, atomul de hidrogen. Calculele lui teoretice au fost confirmate de experiență prin spectrele pe care le dă hidrogenul.

Calculele se bazează pe trei postulate.

Postulat se numește o afirmație care nu se poate dovedi experimental, dar căreia nu i-a pricinuit infirmarea nici un fapt experimental.

Postulatul prim al lui Bohr

Electronul nu se poate roti în atom pe orice orbită cu rază oarecare, ci numai pe anumite orbite, numite orbite permise (a căror rază bine determinată de teoria cuantică se numește rază permisă).

Pe aceste orbite permise, electronul se învîrtește fără pierdere de energie, adică fără să radieze lumină.

Atomul de hidrogen se compune dintr-un proton cu sarcina electrică pozitivă în jurul căruia se rotește un electron cu sarcina negativă.

După legea lui Coulomb, două particule încărcate cu sarcini electrice de semn contrar se atrag cu o forță care este direct proporțională cu mărimea sarcinilor și invers proporțională cu pătratul distanței dintre sarcini și care se notează cu r . Deci, forța de atracție f va fi:

$$f = \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2}.$$

Conform acestei expresii, sarcinile ar trebui să se atragă reciproc și cu o forță din ce în ce mai mare, pe măsura micșorării distanței dintre ele, și la urmă să se ciocnească și să se neutralizeze.

Faptul că electronul nu se lipește de nucleu, ci se menține la o distanță relativ mare de acesta, se datorește forței centrifuge pe care o posedă electronul.

Un atom, care ar fi constituit după acest model, contravine însă legilor clasice ale mecanicii. Potrivit acestei teorii, o sarcină electrică în mișcare, cum este electronul, ar trebui să radieze energie electromagnetică, adică lumină. Or, acest fenomen nu se poate produce decât pe seama energiei electronului care, pierzînd din energia sa, ar trebui să se învîrtească pe o orbită cu rază din ce în ce mai mică, adică pe o spirală, și final, să cadă pe nucleu. Deci, teoria clasică nu se aplică în cazul mișcării unei sarcini electrice elementare și nu ne poate explica fenomenele ce se petrec în interiorul atomului și de aici necesitatea primului postulat al lui Bohr, care admite că electronul mișcîndu-se pe anumite *orbite* permise, corespunzînd fiecare unei anumite energii determinate cuantic, nu pierde energie și deci, nu radiază lumină și nici nu absoarbe nici un fel de energie.

Pentru a calcula razele orbitelor permise, Bohr a pornit de la următoarele *premise mecanice*.

Forța centrifugă K a unui electron cu masă m cu viteză u pe un cerc de rază r în jurul nucleului este:

$$K = \frac{mu^2}{r}.$$

Forța de atracție electrostatică dintre nucleul atomului de hidrogen și electron, după Coulomb, este:

$$f = \frac{e \cdot e}{r^2}.$$

Stabilitatea atomului se obține atunci cînd $K = f$, deci:

$$\frac{mu^2}{r} = \frac{e^2}{r^2},$$

de unde: explicitînd pe e , avem:

$$e^2 = mu^2 r. \quad (1)$$

Electronul, mișcîndu-se pe orbita sa circulară, are și un moment de rotație (cantitatea de mișcare $\times$ raza orbitei) adică $m \cdot u \cdot r$ sau raportat la întreaga orbită: $2\pi mur$.

Conform postulatului lui Bohr sînt permise numai acele orbite al căror moment de rotație sînt un multiplu întreg (n) al constantei lui Planck (h), adică a lui nh , în care n denumit *număr cuantic* este un număr întreg și mic (1, 2, 3...).

Ecuția (1) se completează deci cu condiția: $2\pi mur = nh$ sau $mur = \frac{nh}{2\pi}$.

Ridicînd la pătrat această expresie și împărțind cu ecuația (1), obținem valoarea razelor permise:

$$\frac{m^2 u^2 r^2}{mu^2 r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \cdot e^2}$$

sau

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}. \quad (2)$$

În această expresie numai r și n sînt variabile, iar h, π, m și e sînt constante.

Introducînd în această expresie valorile numerice ale constantelor și dînd lui n diferite valori mici și întregi, ca de exemplu 1, 2, 3 etc., se obțin razele diferitelor orbite pe care se poate mișca electronul în atomul de hidrogen.

Efectuînd calculele obținem:

pentru $n = 1$	$r_1 = 0,526 \cdot 10^{-3} \text{ cm};$
pentru $n = 2$	$r_2 = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ cm};$
pentru $n = 3$	$r_3 = 4,77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}.$

Făcînd raportul dintre ele, obținem:

$$r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9 = 1 : 2^2 : 3^2 \dots$$

Deci razele orbitelor pe care se mișcă electronul în atomul de hidrogen trebuie să se găsească în această relație simplă, ordonată de valoarea numărului cuantic n .

În starea fundamentală neexcitată electronul se mișcă pe orbita cu cea mai mică rază posibilă, corespunzînd lui $n = 1$. Această orbită are energia cea mai mică, deci va fi cea mai stabilă. Condițiile în care electronul trece pe orbită superioară, adică într-o stare energetică superioară, sau cele în care atomul revine la starea inițială sînt date de-al doilea postulat al lui Bohr.

Postulatul al doilea al lui Bohr

Electronul poate trece de pe o orbită pe alta. Această trecere a electronului are loc în salturi și este însoțită de schimbarea cantității de energie a electronului.

La absorbția unei cantități determinate de energie (a unei cuante de energie) electronul trece de pe o orbită interioară pe una exterioară.

Cînd electronul sare de pe o orbită exterioară pe una mai apropiată de nucleu, el eliberează o cantitate de energie.

Cantitatea de energie, eliberată sau absorbită, este proporțională cu frecvența radiațiilor emise sau absorbite:

$$E_2 - E_1 = h\nu. \quad (3)$$

Frecvența ν a cuantei de lumină, emisă într-un asemenea salt al electronului, are o valoare determinată de energia orbitelor respective, care la rîndul ei este hotărît de numărul cuantic n al orbitelor care intervin în acest salt.

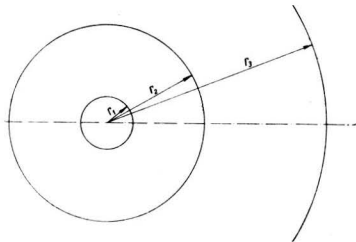


Fig. 33. Distanțele relative de la nucleu la orbitele permise pentru atomul de hidrogen.

Diferitele frecvențe, emise sau absorbite de salturile electronilor între orbitele permise, corespund liniilor din spectrul hidrogenului.

Calcularea frecvenței (sau a lungimii de undă) a liniilor din spectrul hidrogenului se face pe baza celui de-al treilea postulat al lui Bohr.

Postulatul al treilea al lui Bohr

Liberarea sau absorbția de energie la salturile electronilor se poate produce numai sub formă de oscilații electromagnetice, monocromatice, adică sub formă de oscilații cu lungimi de undă λ bine determinate, date de combinația posibilă dintre numerele cuantice implicate în salt.

Marele merit al lui Bohr constă că, din premise pur mecanice, a explicat fenomenele care au loc în atomul de hidrogen la formarea spectrelor optice și că, bazat pe aceste premise, a dat expresiile matematice pentru calcularea razelor permise și a lungimilor de undă a liniilor spectrale.

Principiul de calcul al frecvenței liniilor spectrale:

Energia totală a electronului E_t este suma energiei potențiale E_p , și a energiei sale cinetice E_c :

$$E_t = E_p + E_c.$$

Se știe că:

$$E_p = -\frac{e^2}{r}, \text{ iar } E_c = \frac{mu^2}{2}.$$

Din ecuația (1) scoatem valoarea lui mu^2 :

$$mu^2 = \frac{e^2}{r},$$

de unde:

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{e^2}{2r},$$

deci:

$$E_c = \frac{e^2}{2r},$$

de unde:

$$E_t = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = \frac{e^2}{2r}.$$

Dacă înlocuim, în această expresie, valoarea lui r dată în ecuația (2), găsim că energia totală va fi:

$$E_t = \frac{4\pi me^2 \cdot e^2}{2n^2 h^2} = \frac{2\pi me^4}{n^2 h^2}.$$

Potrivit ecuației (3): $E_2 - E_1 = h\nu$, adică un electron din starea de excitație E_2 , revenind la starea inițială E_1 , emite o cantitate de energie $h\nu$.

Înlocuind pe E cu expresia aflată pentru E_l vom avea:

$$h\nu = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{n_2^2 h^2} - \left(-\frac{2\pi^2 me^4}{n_1^2 h^2} \right).$$

de unde:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right);$$

ori frecvența luminii emise $\nu = \frac{c}{\lambda}$ unde c este viteza luminii.

$$\text{Numărul de unde } \nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}.$$

Pentru a afla numărul de unde $\frac{1}{\lambda}$ se divide ecuația de mai sus cu c , și avem:

$$h \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

sau

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

în care, înlocuind valoarea factorului din fața parantezei cu R , avem:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (4)$$

R este constanta lui Rydberg, care se poate calcula pe cale matematică, deoarece expresia ei este formată din constante universale, determinate cu mare precizie (m — masa electronului, e — sarcina electronului, c — viteza luminii și h — constanta lui Planck).

Expresia obținută este identică celei obținute empiric de către Balmer pentru seria de linii în spectrul vizibil al hidrogenului.

Am văzut mai sus că, pentru ca să emită lumină un atom trebuie să fie în prealabil excitat, adică după teoria lui Bohr, electronul trebuie să fie trecut de pe o orbită interioară (de exemplu din starea fundamentală cu $n = 1$) pe o orbită cu rază mai mare, deci cu $n > 1$.

Excitația nu se produce decât atunci când atomul absoarbe o radiație a cărei frecvență corespunde exact conform ecuației (3) diferenței energiilor celor două orbite $En_2 - En_1 = h\nu$. Astfel se explică faptul că atomii nu pot absorbi orice fel de radiații, ci numai acelea cu anumită frecvență, fiecare corespunzând unei linii spectrale.

De exemplu: electronul este ridicat de pe orbita cu $n = 1$, pe orbita cu $n = 3$, atunci se absoarbe o cuantă de energie a cărei număr de undă se calculează după ecuația (4) de mai sus. Electronul astfel excitat poate sări înapoi

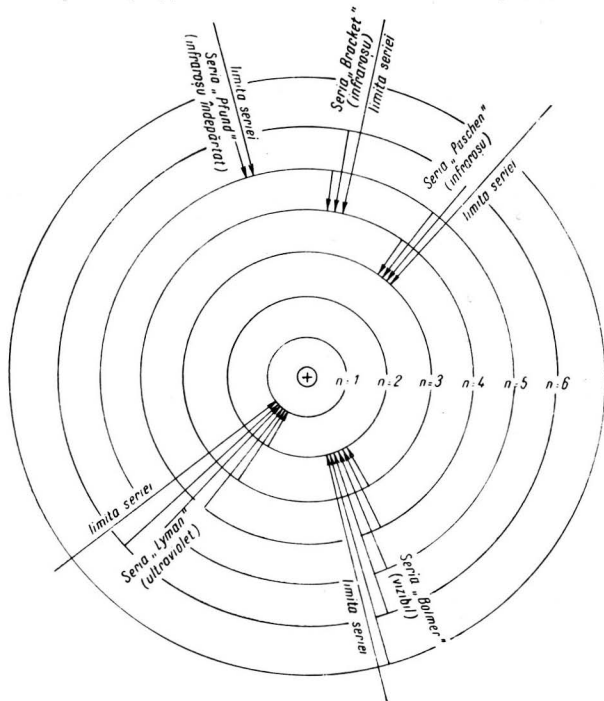


Fig. 34. Emisia diferitelor linii ale spectrului hidrogenului după teoria lui Bohr.

pe orbita fundamentală, emițind aceeași cantitate de energie, care a fost absorbită la excitație. În acest caz se emite o linie din seria lui Lyman, și anume linia a doua (β). Dar electronul poate sări mai întâi pe orbita cu $n = 2$ și de-abia după aceea, de pe aceasta, pe orbita cu $n = 1$. În acest caz se emite la început linia $H\beta$ din seria lui Balmer și apoi linia întâi (α) din seria lui Lyman. După cum se vede, toate salturile de electroni, care se termină pe orbita cu $n = 1$, produc linii din seria lui Lyman (fig. 34).

În mod analog, toate salturile ce se termină pe orbita cu $n = 2$ produc linii din seria lui Balmer, cele care se termină pe orbita $n = 3$ produc linii ale seriei Paschen etc.

Pe de altă parte, în cazul seriei Lyman, de exemplu, dacă orbita inițială de la care se face saltul este cea cu numărul cuantic $n = 2$, se emite prima linie a seriei, dacă orbita inițială are $n = 3$, se emite a doua linie a seriei și dacă $n = 4$ se emite a treia linie a seriei etc.

Deci, dacă considerăm formula (4), vedem că în aceasta termenul constant n_1 indică numărul cuantic al orbitei finale (de sosire a electronului) și determină seria, iar termenul n_2 este numărul cuantic al orbitei inițiale și determină numărul curent al liniei în seria respectivă (aceasta pentru spectrul de emisie).

După cum s-a arătat mai înainte, limita fiecărei serii (L.S.) are termenul curent $n = \infty$. Acesta corespunde pentru seria Lyman nivelului de energie cel mai ridicat și se găsește la $109\,679,43\text{ cm}^{-1}$ (R) deasupra nivelului energetic fundamental al atomului.

Nivelul de energie al limitei seriei corespunde, în teoria lui Bohr, unei orbite cu raza $= \infty$, ceea ce înseamnă că electronul se depărtează de nucleu atât de mult, încît el nu mai aparține atomului. O linie corespunzînd termenului curent $n = \infty$ al oricăreia din serii (deci limita seriei) s-ar emite atunci cînd un electron, aflîndu-se în repaus în afara atomului, ar cădea pe unul din nivelele respective. În realitate, un electron, venind dinafară, nu pornește niciodată din starea de repaus, ci are o anumită energie cinetică, ce se adaugă energiei corespunzătoare nivelului $n = \infty$. De aceea, lumina emisă de saltul unui asemenea electron, venind dinafară, are o frecvență mai mare (o lungime de undă mai mică) decît aceea corespunzînd limitei seriei (vezi fig. 32 pag. 105, spectrul din regiunea $3\,600 - 3\,000\text{ Å}$, partea hașurată). Cum energia cinetică a acestui electron nu este cuantificată, ci poate avea, potrivit mecanicii clasice, orice valoare mai mare decît zero, spectrul produs de asemenea electroni conține nenumărate lungimi de undă, cu alte cuvinte este un spectru continuu, situat dincolo de limita seriei, înspre lungimi de undă mai mici.

După cum s-a spus, fiecare orbită are o anumită energie care este proporțională cu valoarea reciprocă a pătratului numărului cuantic al orbitei.

În atom sînt posibile, deci, numai anumite nivele de energie; nu există nivele de energie intermediare și fiecare nivel corespunde unei orbite admise a electronului.

12. Spectrele elementelor mai grele

Spectrele optice ale celorlalte elemente sînt compuse și ele din linii și serii ca și spectrul hidrogenului, dar sînt mai complicate, fiind alcătuite dintr-un foarte mare număr de linii.

Asemănătoare spectrului hidrogenului sînt spectrele metalelor alcaline, adică a elementelor grupei I principală a sistemului periodic.

Spectrele elementelor din grupele VII, VIII și grupa elementelor zero-valente cu excepția heliului (care are un spectru relativ simplu) sînt cele mai complicate.

Așa, de exemplu, spectrul elementului neon, care este relativ simplu, conține 900 de linii spectrale.

Din faptul că elementele aceleiași grupe ale sistemului periodic au spectre optice asemănătoare se poate trage concluzia că partea exterioară a învelișului de electroni este analog constituită la aceste elemente, deoarece știm că spectrele optice sînt produse de salturi ale electronilor aflați în partea exterioară a învelișului de electroni ai atomului. Acești electroni sînt electroni de valență.

Elementele din grupa I care au un singur electron de valență, mult depărtat de nucleu și de celelalte straturi electronice, vor da un spectru relativ simplu, asemănător spectrului hidrogenului.

Teoria lui Bohr, care ne dă posibilitatea să calculăm cu exactitate frecvența liniilor din spectrul hidrogenului, nu se poate extinde la elementele mai grele, din cauza dificultăților de calcul ce intervin, ca, de exemplu, faptul că numărul cuantic n devine fracționar etc.

Aceste complicații au fost ulterior lămurite prin introducerea și a altor numere cuantice, în afara celui principal.

Dar și în cazul elementelor mai grele ca hidrogenul, liniile spectrale sînt reprezentate tot ca diferență a doi termeni, care la rîndul lor, constituie nivelele de energie permise ale electronilor exteriori ai atomului.

Acolo, însă, unde avem un număr mai mare de un electron pe ultima orbită, nivelele de energie se interacționează și, ca atare, spectrul optic devine mai complex și nu se mai poate reprezenta matematic.

Pe de altă parte, studiindu-se, cu ajutorul spectrelor de raze X, straturile electronice interioare ale atomilor elementelor mai grele, s-a ajuns (pentru elementele cu $Z > 10$) la formulări matematice asemănătoare celei stabilite de Bohr pentru hidrogen.

Studiul spectrelor optice pentru elementele cu puțini electroni pe ultima orbită și al spectrelor de raze X, pentru elementele cu numărul Z mai mare ca 10, dă răspuns la problema repartiției electronilor în învelișul electronic al atomilor.

13. Spectrele de raze X și straturile de electroni

Liniile spectrelor de raze X ale atomilor au lungimi de undă λ mai mici (de ordinul a 1 000 de ori), decît spectrele optice ale acestora.

Aceasta înseamnă că, potrivit stării de energie exprimată prin relația $E = h\nu$, energiile de excitație ale nivelelor mai interioare trebuie să fie mai mari pentru a se produce un spectru de raze X.

Mecanismul calitativ al formării spectrelor de raze X este identic cu cel al spectrelor optice. Această analogie reiese și prin compararea ecuației lui Bohr, care se referă la liniile spectrului optic al hidrogenului, cu legea lui Moseley care se referă la liniile spectrelor de raze X ale elementelor cu $Z > 10$.

Astfel, pentru linia K_α din spectrul de raze X a elementelor cu $Z > 10$, avem următoarea expresie:

$$\nu = R'(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R'(Z-1)^2 \dots \quad (5)$$

În această expresie ν este frecvența liniilor emise, egală cu $\frac{c}{\lambda}$. De aici R' este constata lui Rydberg R înmulțită cu viteza luminii: $R' = Rc$, deoarece în relația lui Bohr din calcul obținem $\nu' = \frac{1}{\lambda}$, adică numărul de undă, pe cînd aici, relația ne dă valoarea lui ν , adică a frecvenței radiației emise.

Valoarea numerică al lui R' se calculează în mod analog cu valoarea lui R :

$$R' = Rc = 1,097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \times 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 3,291 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

Expresia generală a legii lui Moseley, pentru oricare din liniile spectrului de raze X, este:

$$\nu = K(Z-b)^2.$$

Pentru linia K_α , în această expresie coeficientul de proporționalitate K va fi următorul:

$$\frac{3}{4} R' = \frac{3}{4} \cdot 3,291 \cdot 10^{15} = 2,47 \cdot 10^{15}.$$

Prin ceea ce diferă ecuația lui Moseley (5) de cea a lui Bohr este factorul $(Z-1)^2$. Acesta are următoarea semnificație: nucleul atomului nu acționează asupra electronului considerat cu întreaga sa sarcină pozitivă, potrivit legii lui Coulomb, ci cu o sarcină micșorată, deoarece în apropierea nucleului, pe orbita K , în afara acestui electron mai există și alt electron care estompează atracția nucleului, adică celălalt electron are un efect de ecran.

Acest efect de ecran este exprimat în legea lui Moseley tocmai prin paran-teza $(Z-b)^2$, în care Z este numărul de ordine al elementului, iar b o constantă care pentru linia K_α este egală cu 1, iar pentru celelalte linii K_β , L_α , L_β etc. are valori fracționare, mai mari decît 1.

Excitația unui atom prin raze X se face în felul următor: cînd acționăm cu o cantă de energie asupra atomului, aceasta este absorbită și, ca urmare, se expulzează un electron dintr-un strat interior al atomului.

S-a observat că, cu cît atomul are numărul de ordine Z mai mare, deci este mai greu, cu atît expulzarea se face mai greu, este nevoie de o cantă de energie mai mare.

La expulzarea electronului din atom, obținem un spectru de absorbție continuu, care reprezintă limita seriei.

În urma expulzării electronului, locul de pe orbita respectivă rămîne gol și va fi ocupat de un electron ce poate sări de pe diferite nivele de energie,

mai exterioare. Electronul, făcînd saltul de pe o orbită mai îndepărtată pe una mai apropiată de nucleu, va emite o cantă de lumină X cu frecvența ν , corespunzînd uneia din liniile spectrului de raze X .

De exemplu: dacă electronul sare de pe L pe K , pentru a completa pe cea din urmă, înlocuind în ecuația (5), vom avea:

$$\nu = R'(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R'(Z - 1)^2,$$

adică va fi tocmai expresia dată pentru linia K_α .

Aceasta înseamnă că, la emisia liniei K_α , electronul care s-a eliminat aparținea stratului celui mai inferior al atomului, stratului K cu numărul cuantic $n = 1$, iar electronul care i-a luat locul a sărit de pe stratul imediat următor cu numărul cuantic $n = 2$, adică stratul L . Dar golul din stratul K se poate umple și prin saltul unui electron de pe stratul cu $n = 3$, adică stratul M . În acest caz se emite tot o linie din seria K , și anume, K_β . Dacă salturile se fac de pe alte orbite superioare, ca de exemplu, cea cu numărul cuantic $n = 4$ numit N , cea cu număr cuantic $n = 5$ numit O etc., atunci se emit respectiv liniile K_γ , K_δ etc.

În primul caz se creează un gol în stratul L care, la rîndul lui, va fi împlinit. Pe stratul L pot sări electroni de pe straturile superioare: M , N , O etc., dînd naștere liniilor din seria L , și anume, respectiv L_{α_1} , L_{α_2} , L_β etc. (v. fig. 35).

Deci, fiecare din seriile spectrelor de raze X corespunde unui strat de electroni din atom.

Cum am văzut mai sus, avem o completare succesivă a straturilor de electroni, deci în spectrele de raze X ale elementelor, în afară de spectrul de bază la nivelul căruia s-a făcut excitația, exemplu K , mai apar și celelalte spectre L , M etc. În afară de aceasta, nu toți atomii sînt excitați în mod egal. Dacă excitația nu a fost suficient de profundă, la elementele mai grele, care posedă și straturile de electroni M , N , O etc., excitația poate avea loc într-unul din nivele: L , M etc.

Deci: spectrele de raze X ale elementelor conțin toate liniile corespunzătoare straturilor interioare de electroni.

Deoarece spectrele de raze X ale tuturor elementelor, la care se poate determina acest spectru (care au $Z > 10$), conțin seria K , înseamnă că toți atomii posedă stratul K și acesta este analog constituit. S-a ajuns la concluzia că, pe acest nivel, avem doi electroni. În spectrul de X al atomilor nu pot apare nivele inferioare lui K , deoarece acesta este primul nivel de electroni din jurul nucleului. S-a observat însă (Moseley), că cu cît un atom este mai greu, cu atît frecvența liniilor seriei K este mai mare.

Adică, potrivit legii lui Moseley, lungimea de undă λ a radiației X este invers proporțională cu numărul de ordine din tabloul periodic. Acest fapt se observă și la excitație, cînd pentru a expulza un electron din stratul K al unui element mai greu, este nevoie de o cantă de raze X mai dură.

Aceasta se explică prin faptul că, atracția nucleului asupra electronilor este cu atât mai mare cu cât numărul de ordine Z este mai mare. Stratul K al atomilor elementelor mai grele se află la o distanță din ce în ce mai mică

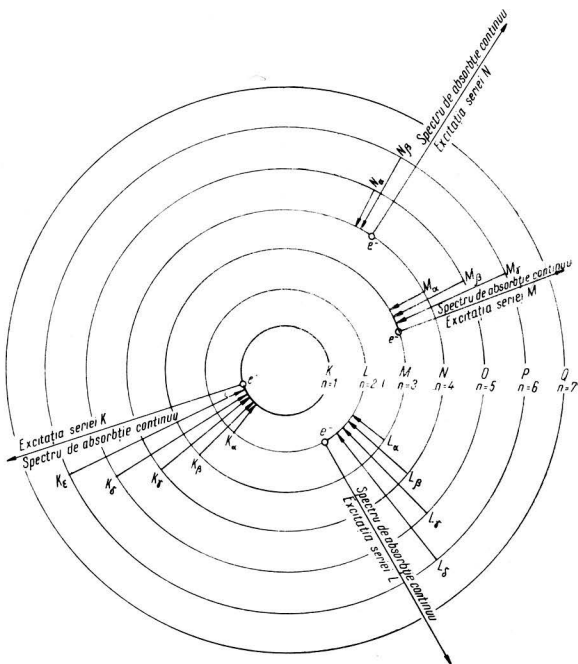


Fig. 35. Mecanismul de formare a spectrelor de raze X al elementelor grele.

de nucleu, pe măsura creșterii lui Z . Astfel se explică deplasarea progresivă a liniilor spectrelor de raze X spre lungimi de undă λ din ce în ce mai mici (v. fig. 24).

La emisia liniilor superioare lui K_{α} (K_{β} și mai ales ale liniilor din seria L), efectul de ecran mai sus amintit și care se manifestă prin constanta b din ecuația lui Moseley $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$, complică mult fenomenul. De exemplu, pentru linia L_{α} , constanta $b = 7,4$.

Aceasta este una din cauzele pentru care ecuația lui Bohr nu se poate extinde la atomii mai grei. Cu toate acestea s-a putut deduce exact, din spectre, orînduirea electronilor, din diferitele straturi, așa cum am văzut mai sus.

Liniile spectrelor de raze X nu pot fi observate decît la emisie, deoarece la absorbția razelor X în atomi se obțin numai spectre continue corespunzătoare limitelor seriilor.

Din această cauză, excitarea spectrelor de raze X se produce numai cu energii mult mai mari decît cele corespunzînd diferitelor linii, deoarece electronii din straturile interioare nu pot fi ridicați pe o orbită mai înaltă ca în excitația optică obișnuită, întrucît electronii în interior au la dispoziție numai anumite orbite, puține la număr și care toate sînt completate cu electroni.

Cuanta de lumină X, care excită un electron interior al atomului, trebuie să-l expulzeze complet din atom, deci trebuie să aibă o energie suficientă pentru a trimite un electron de pe un strat interior al atomului la infinit. Această expulzare a electronului din atom dă naștere unui spectru de *absorbție* continuu, la fel ca la spectrele optice în cazul ionizării.

De aici se poate trage concluzia importantă că, electronii interiori ai atomului nu au la dispoziție decît puține orbite, pe care se pot mișca, deși cea mai mare parte a spațiului din interiorul atomului este gol. Toate aceste orbite interioare permise sînt ocupate de electroni.

Se poate vedea deci că studiul spectrelor optice și al spectrelor de raze X constituie un mijloc foarte bun pentru a cunoaște construcția învelișului de electroni al atomilor.

Studiul amănunțit al spectrelor a arătat că structura acestora este mai complexă, adică *liniile spectrelor sînt mai numeroase decît se poate formula ca diferențe a doi termeni de numere cuantice n* .

Pentru a nu părăsi principiul că liniile spectrale sînt date de diferența celor doi termeni, adică a nivelului de energie de unde pleacă și nivelul de energie pe care sosește electronul, devine necesar să se admită numere cuantice suplimentare, dispunîndu-se astfel de suficiente posibilități pentru exprimarea tuturor liniilor spectrale.

Sommerfeld, în anul 1916, face prima încercare în acest sens, considerînd că orbitale electronilor în jurul nucleului nu sînt circulare, ci *eliptice*, nucleul găsindu-se într-unul din focarele elipsei.

În acest caz, pentru a determina mișcarea electronului, pe lîngă noțiunea de număr cuantic principal n care de data aceasta determină semiaxa mare a elipsei, se mai introduce și noțiunea de număr cuantic azimutal l , care determină semiaxa mică a elipsei.

1) Numărul cuantic principal n ia valori întregi și mici (numai pozitive): 1, 2, 3, 4, 5 ... și determină *straturile* de electroni $K, L, M, N, \dots$

2) Numărul cuantic secundar sau azimutal l hotărăște subdiviziunile straturilor principale, numite *substraturi* și poate avea valori: 0, 1, 2, 3 pînă la $n - 1$.

Acest număr reprezintă impulsul (cantitatea de mișcare $p = mv$) de rotație a electronului în mișcarea sa de revoluție în jurul nucleului și este deci mărimea directă a *turtirii elipsei*.

Substraturile se notează și ele prin litere, și avem:

pentru $l=0$ se notează cu s ;
 pentru $l=1$ se notează cu p ;
 pentru $l=2$ se notează cu d ;
 pentru $l=3$ se notează cu f .

Cum nu a putut fi explicată complet structura spectrelor elementelor mai grele, s-au mai introdus încă două numere cuantice: numărul cuantic magnetic m și numărul cuantic al spinului.

3) Numărul cuantic magnetic m reprezintă proiecția momentului de impuls a orbitei măsurat prin l după o direcție privilegiată, de exemplu aceea a cîmpului magnetic exterior.

Acest număr reprezintă poziția în spațiu a planului orbitei electronului. El poate lua valori de numere întregi între $-l$ și $+l$ inclusiv 0.

Acest număr cuantic își are explicația în faptul că: un electron în mișcare este ca și un curent electric care creează un cîmp magnetic al unui magnet foarte mic.

Dacă acest magnet se află într-un cîmp magnetic, el nu poate ocupa decît anumite poziții bine determinate, în raport cu acest cîmp magnetic exterior. Aceste poziții sînt cu atît mai numeroase, cu cît l este mai mare.

Nevoia introducerii acestui număr cuantic m s-a simțit atunci cînd s-a încercat să se explice scindarea în diferite componente, a liniilor spectrale în cazul cînd sursa de radiație (adică elementul respectiv excitat) este supusă acțiunii unui cîmp magnetic exterior, așa-numitul efect Zeemann.

Structura fină a spectrelor și alte fenomene au putut fi lămurite prin ipoteza lui Goudsmit și Uhlenbeck (1925), care arată că electronul are pe lîngă mișcarea de revoluție din jurul nucleului și o mișcare de rotație în jurul axei sale, numită spin și comparabilă cu mișcarea diurnă a planetelor.

4) Numărul cuantic al spinului poate lua valorile $+1/2$ și $-1/2$, după cum rotația se face în sensul acelor ceasornicului, sau în sens invers. ($\curvearrowright$).

În concluzie, într-un atom, fiecare electron este determinat prin 4 numere cuantice: n , l , m și s .

Doi electroni ai aceluiași atom, care coincid în celelalte trei numere cuantice ale lor, se deosebesc neapărat prin numărul cuantic al spinului. Aceasta înseamnă că ei se rotesc în sens opus, au spin opus. Pe aceeași orbită nu se pot afla decît doi electroni și aceștia au spin opus. Doi astfel de electroni se numesc cuplați (ei formează un cîmp magnetic închis).

Mecanica cuantică. Vorbind mai sus despre emisia și propagarea luminii am arătat că, fenomenele în legătură cu propagarea luminii în spațiu și cele în legătură cu emisia și absorbția luminii nu se pot cuprinde în aceeași teorie. În primul caz, trebuie să ne imaginăm lumina ca unde; în cel de-al doilea caz, ca particule.

Generalizînd ambele concepții, Louis de Broglie, în anul 1924, pune bazele mecanicii cuantice, introducînd noțiunea de corpuscul-undă, adică introduce și pentru materie, în afară de reprezentarea obișnuită a atomilor și electronilor ca particule, și o reprezentare ca undă.

Teoria aceasta nouă a putut fi verificată experimental, dovedindu-se că particulele materiale în mișcare, atomi sau electroni, pot suferi difracții și interferențe întocmai ca lumina, deci se comportă ca niște unde.

Concluzii. Concluziile ce se pot trage din studiul spectrelor optice și al spectrelor de raze X, cu ajutorul cărora s-a putut afla modul de repartizare a electronilor în atom, sînt următoarele:

a) În atom avem pături (sau straturi) determinate de numărul cuantic principal n , care variază de la 1—7 și care se mai notează și cu litere, cum urmează:

pentru $n=1$	stratul se notează cu litera	K;
„ $n=2$	„ „ „ „ „	L;
„ $n=3$	„ „ „ „ „	M;
„ $n=4$	„ „ „ „ „	N;
„ $n=5$	„ „ „ „ „	O;
„ $n=6$	„ „ „ „ „	P;
„ $n=7$	„ „ „ „ „	Q;

în ordinea depărtării de nucleu. Acestea coincid cu seriile spectrelor de raze X: K, L, M, N etc. și cu perioadele din tabloul lui Mendeleev.

b) În fiecare pătură (sau strat) avem substraturi, cu o cantitate determinată de energie, deci fiecare substrat constituie un nivel de energie și este caracterizat prin valoarea lui l , a cărui mărime variază de la 0 — ($n - 1$). Deci, în fiecare strat, vom avea n substraturi.

Numărul maxim de electroni de pe un substrat este dat de expresia:

$$2(2l + 1) \text{ electroni.}$$

Deci: pentru substraturile cu $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, numărul maxim de electroni poate fi, respectiv, 2, 6, 10, 14...

Numărul cuantic azimutal l , depinzînd de numărul cuantic principal n , în modul arătat mai sus, rezultă că numărul total de electroni de pe un strat este:

$$2 \sum_{l=0}^{l=n} (2l + 1) = 2n^2 \text{ electroni.}$$

Așadar, straturile cu $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, adică straturile K, L, M, N, O, P pot avea, respectiv, maximum : 2, 8, 18, 32, 50, 72 electroni.

În realitate, numai straturile K, L, M și N sînt ocupate complet cu electroni la unii atomi. Straturile O, P, Q sînt ocupate numai parțial, în atomii mai grei cunoscute pînă astăzi.

c) Completarea straturilor de electroni se face în conformitate cu principiul exclusiunii al lui Pauli (1925), care spune că:

Într-un atom nu pot exista doi electroni care să aibă aceleași valori pentru toate cele patru numere cuantice n, l, m și s .

Electronii, care aparțin aceluiași atom, se deosebesc cel puțin printr-unul din numerele lor cuantice.

Aceasta înseamnă că, în atom, fiecare electron este deosebit de altul,

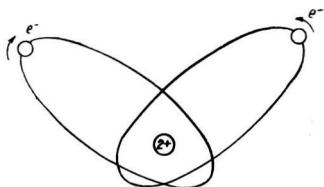


Fig. 36. Distribuția electronilor pe nivelul K la atomul de heliu.

în ceea ce privește energia sa totală, și că nu pot exista doi electroni cu aceeași energie; ei trebuie să difere cel puțin prin spinul lor.

De exemplu, să considerăm pătura electronică K : $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = -1/2$ și $+1/2$.

Această pătură, deci, nu poate conține decât 2 electroni ce diferă prin spinul lor (fig. 36).

Dacă considerăm pătura L , vom avea:

$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$S = -1/2$	$S = +1/2$
	$l = 1$	$m = -1$	$S = -1/2$	$S = +1/2$
		$m = 0$	$S = -1/2$	$S = +1/2$
		$m = +1$	$S = -1/2$	$S = +1/2$

Deci pentru stratul L vom avea două substraturi, unul $l = 0$ care va avea o singură orbită $m = 0$, pe care se vor roti doi electroni cu spin opus $s = \pm 1/2$, al doilea substrat $l = 1$, care va conține trei orbite perpendiculare între ele a căror număr cuantic magnetic va fi respectiv $m = -1$, $m = 0$ și $m = +1$ și pe fiecare din aceste orbite se vor roti câte doi electroni cu spin opus, adică cuplați.

În total vom avea deci 8 electroni, ceea ce corespunde cifrei obținute din expresia:

$$2n^2 = 2 \times 2^2 = 8 \text{ electroni.}$$

Iar pentru electronii de pe fiecare strat în parte avem:

pentru $l = 0$	$2(2l + 1) = 2(2 \cdot 0 + 1) = 2$ electroni și
pentru $l = 1$	$2(2 \times 1 + 1) = 6$ electroni.

În mod analog se pot calcula și celelalte orbite.

Deci, principiul exclusiunii al lui Pauli permite calcularea numărului de straturi și orbite pe care le conține atomul, cunoscând numărul de electroni al acestuia. Configurația electronică a câtorva straturi este dată în tabela 8.

Principiul lui Pauli este important, deoarece explică periodicitatea proprietăților elementelor — care depind de aranjarea în atom a electronilor periferici numiți și electroni de valență.

TABELA 8

Stratul	Numărul cuantic principal n	Numărul cuantic secundar l	sub- stratul	Numărul cuantic magnetic m	Total orbite posi- bile	Total electroni pe sub- strat $2(2l + 1)$	Total electroni pe strat $2n^2$
K	1	0	s	0	1	2	2
L	2	0 1	s p	0 $-1 \ 0 \ +1$	1 3	2 6	8
M	3	0 1 2	s p d	0 $-1 \ 0 \ +1$ $-2 \ -1 \ 0 \ +1 \ +2$	1 3 5	3 6 10	18
N	4	0 1 2 3	s p d f	0 $-1 \ 0 \ +1$ $-2 \ -1 \ 0 \ +1 \ +2$ $-3 \ -2 \ -1 \ 0 \ +1 \ +2 \ +3$	1 3 5 7	2 6 10 14	32

14. Repartiția electronilor

în păturile învelișului electronic al atomilor

Dacă sistemul lui Mendeleev ar depinde numai de principiul lui Pauli, cele 92 de elemente ar trebui să fie repartizate în cinci perioade de câte 2, 8, 18, 32 și 32 de elemente, pe când în realitate avem 7 perioade cu câte 2, 8, 8, 8, 18, 18, 32 și 6 elemente.

Pentru a înțelege acest fapt, trebuie să studiem repartiția efectivă a electronilor în fiecare din păturile diferiților atomi. Electronii completează succesiv, fiecare strat, în ordinea crescândă a energiilor lor, începînd cu stratul cel mai interior, K , care are nivelul de energie cel mai scăzut (vezi tabela 9 pag. 130).

Completînd stratul K , electronii îl saturează și de-abia după aceea începe completarea stratului L , cu electroni (la elementele următoare). Același lucru se întîmplă și pe stratul L , care la elementul cu $Z = 10$ este complet. Ar fi de așteptat, ca următoarele 18 elemente să completeze succesiv stratul M , pînă la saturația acestuia, afectate fiind în aceasta, elementele din perioada a III-a (deoarece stratul M are $n = 3$, deci nr. de electroni $= 2 \times 3^2 = 18$). În realitate, însă, aceasta are loc în alt mod și cauza completării deosebite, anormale am putea spune deocamdată, a stratului M , se datorește unui fapt asupra căruia vom reveni în cele ce urmează.

Anticipînd, însă, putem spune că o consecință a completării deosebite a substraturilor electronice, începînd cu stratul M , sînt așa-numitele element de trecere sau tranziționale, întîlnite în perioadele mari: IV, V, și VI, unde completarea este analogă cu cea din stratul M . Elementele de trecere

formează elementele grupelor secundare și au proprietăți net deosebite de ale elementelor din grupele principale.

Să trecem în revistă elementele în ordinea crescândă a lui Z și să ne oprim asupra modului cum se completează straturile de electroni.

Elementul cu numărul de ordine $Z = 1$ este hidrogenul, al cărui nucleu atomic conține numai o singură sarcină pozitivă în jurul căruia gravitează un electron. În stare fundamentală (neexcitată) a atomului, acest electron se află pe primul strat, cu numărul cuantic principal $n = 1$, adică pe stratul K , pe o orbită al cărui număr cuantic azimutal $l = 0$ și $m = 0$ (adică $1s$).

Acestei structuri simple i se datoresc și proprietățile deosebite ale hidrogenului, cum ar fi: volum atomic relativ mare, tensiune de ionizare mică, densitate foarte mică și putere de difuziune foarte mare etc.

Elementul următor, heliul, are un nucleu cu două sarcini pozitive (doi protoni — $Z = 2$) în jurul căruia se rotește doi electroni, aflați tot pe orbita $1s$ a stratului K . Conform principiului lui Pauli, un al treilea electron nu mai are loc pe această orbită. Heliul are o configurație electronică stabilă: cei doi electroni saturează stratul K și, datorită spinului lor opus, formează un câmp electromagnetic închis. Acestei configurații stabile i se datoresc proprietățile de gaz inert — indiferența chimică și tensiunea de ionizare foarte mare a heliului.

Cei doi electroni ai heliului îi regăsim la toate celelalte elemente următoare, constituind pătura interioară K a elementelor.

Prin urmare, o dată cu elementul litiu, cu care începe perioada a doua, apare și cea de-a doua pătură electronică: L . Litiul ($Z = 3$) are 3 electroni care servesc la neutralizarea celor 3 protoni din nucleu.

Al treilea electron al litiului (doi electroni formează stratul K) se află pe orbita $2s$ (adică $n = 2, l = 0$) mult depărtat de nucleu. Din această cauză, electronul al treilea, numit și electron de valență, este mai slab legat de atom. De aici și tendința litiului de a pierde electronul în prezența unui element a cărui afinitate față de electron este mai mare, sau sub acțiunea unei energii (electrice, calorice etc.) și de a trece în ion pozitiv mono-

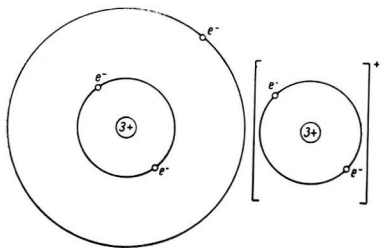


Fig. 37. Configurația electronică a atomului și a ionului de litiu.

valent, care are o configurație exterioară identică cu cea a atomului de heliu (vezi fig. 37). Ca urmare litiul are tensiunea de ionizare mică și reactivitatea chimică mare.

Elementul următor, beriliul cu $Z = 4$, are 2 electroni pe orbita $2s$, care se vor regăsi la toate elementele următoare. Deoarece la beriliu acești 2 elec-

troni pot fi ușor cedați, se obține ionul bivalent Be^{+2} care este foarte stabil, deoarece are și el configurația exterioară a gazului inert He.

Borul, cu $Z = 5$, are în afară de cei 2 electroni de pe stratul $K (1s^2)$ și cei 2 electroni de pe stratul $L(2s^2)$ ai beriliului, încă un electron pe substratul $2p$. Prin cedarea acestor 3 electroni, borul trece în ion trivalent pozitiv B^{+3} care este foarte stabil, din aceleași motive ca și elementele anterioare din perioada a II-a.

Carbonul care-i urmează are pe stratul exterior (L) 4 electroni dispuși pe orbitele substraturilor $2s$ și $2p$.

Așezarea electronilor pe diferitele straturi și orbite la

atomul de carbon se poate reprezenta grafic în felul următor: în care fiecare căsuță reprezintă o orbită, fiecare șir de căsuțe un strat, iar fiecare săgeată un electron. Sensul opus al săgeților arată perechea de electroni cuplați.

La elementul carbon, perechea din $2s$ se poate decupla ușor ajungând ca cele 4 orbite ale stratului L să aibă câte un electron necuplat (fig. 39). În consecință, carbonul este tetravalent, dar el nu pierde niciodată cei 4 electroni ai săi, ci are tendința de a-și completa orbitele necuplate cu 4 electroni străini prin covalență. Foarte rar, în combinații instabile, carbonul este bivalent. În acest caz orbita $2s$ este cuplată.

Azotul ($Z = 7$) are 5 electroni în pătura L , și anume: 2 pe orbita $2s$ și 3 pe orbita $2p$ (adică stratul L are structura $2s^2 2p^3$). Pentavalența azotului este imposibilă din punct de vedere al teoriei perechilor de electroni. Totuși dă combinații stabile în care N este pentavalent. Formarea acestor combinații se explică altfel. Știm, însă, că azotul formează combinații stabile în care este trivalent negativ. Aceasta se explică prin tendința pe care o are atomul de azot de a-și completa pătura electronică L la 8 electroni, pentru a obține configurația stabilă a gazului inert Ne.

Această tendință de a-și completa ultimul strat electronic până la 8, începe de la carbon și se accentuează pe măsură ce mergem spre dreapta în perioada a II-a.

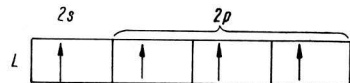


Fig. 38. Așezarea electronilor pe straturi la atomul de carbon.

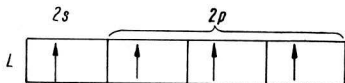


Fig. 39. Așezarea electronilor pe ultima orbită la carbonul tetravalent.

Oxigenul ($Z = 8$) care are 6 electroni pe stratul exterior ($L 2s^2 2p^4$) are tendință și mai accentuată de a primi 2 electroni pentru a-și completa pătura sa electronică. El nu poate ceda electroni și, din această cauză, este

constant bivalent negativ în combinațiile sale covalente. Excepție fac numai combinațiile lui cu fluorul, în care, acesta din urmă, având tendința și mai mare de a-și completa stratul electronic cu un electron, rămâne constant negativ monovalent, chiar în combinațiile sale cu oxigenul. Fluorul prin aceasta capătă și el configurația gazului inert neon. Această afinitate pentru electron explică

de ce fluorul este un element care reacționează foarte ușor și formează combinații în care este monovalent negativ.

Elementul următor cu $Z = 10$ este neonul, care are 8 electroni în stratul L ($2s^2 2p^6$), deci primește o configurație stabilă de gaz inert. La neon se ajunge iar (ca și la He) la un grad înalt de simetrie și prin aceasta la o stabilitate a repartizării electronice, datorită prezenței cimpurilor magnetice închise, dispuse simetric în spațiu. Aceasta nu numai că explică indiferența chimică a neonului, dar dă și o interpretare a caracterului electronegativ al fluorului, oxigenului și azotului, care se manifestă prin tendința acestor elemente de a lua alți electroni străini cîți le lipsesc pînă la configurația stabilă a neonului.

Pătura L a neonului (ca și pătura K a heliului) se regăsește la toate elementele următoare.

Un alt electron, ce ar veni în plus, nu mai poate să se plaseze pe nivelul L care este complet, ci trece pe nivelul următor M ($n = 3$), adică începe să ocupe orbita $3s$.

Primul element din perioada a III-a, sodiul, (fig. 40) începe completarea unei noi pături electronice. Acest electron, situat pe o orbită mult depărtată de nucleu este foarte ușor de smuls (vezi analogie cu Li și în parte cu H). Deci, tensiunea de ionizare a Na va fi foarte mică, iar ionul Na^+ va fi mai stabil ca elementul Na, deoarece va avea configurația electronică a

gazului inert Ne. Ca urmare, sodiul va fi un metal puternic electropozitiv și toate proprietățile lui chimice vor deriva din această structură.

Completarea celorlalte elemente din perioada a III-a se face analog completării electronilor pe stratul L al elementelor perioadei a II-a: mai întâi se completează substratul $3s$, la elementele sodiu și magneziu.

Magneziul completează orbita $3s$ cu al doilea elec-

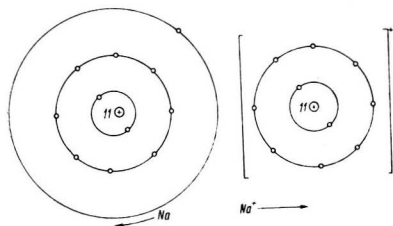


Fig. 40. Configurația electronică a atomului și ionului de sodiu.

tron și, pierzîndu-i pe ambii, trece în ion bivalent pozitiv căpătînd configurația neonului (vezi analogia cu Beriliu).

Aluminiul completează un electron în substratul $3p$, deci este constant trivalent, siliciul un al doilea electron în substratul $3p$, deci este constant tetravalent etc... Ultimul element care încheie perioada a III-a este argonul, care are structura analogă cu a neonului: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$, avînd 8 electroni pe ultima orbită.

Din această analogie a structurii electronice a elementelor din cele 3 perioade rezultă și periodicitatea proprietăților chimice și în parte a celor fizice.

Dacă la sfârșitul perioadei a II-a, stratul L era completat cu electroni, nu același lucru se întâmplă și cu stratul M la sfârșitul perioadei a III-a.

Stratul M poate conține maximum 18 electroni, precum urmează: $3s^2$, $3p^6$ și $3d^{10}$. Argonul, care încheie perioada a III-a, conține pe ultimul strat 8 electroni, adică completează subnivelele $3s^2$ și $3p^6$, deci subnivelul $3d$ rămâne neafectat.

Elementul următor argonului este potasiul. Electronul suplimentar al potasiului va completa substratul $4s$, $3d$ rămânând în continuare necompletat. Anticipând, putem explica acest fenomen prin faptul că nivelul energetic al substratului $4s$ este mai scăzut decât cel al lui $3d$ și, cum am mai spus și la început, electronii ocupă nivele succesive în ordinea crescândă a energiilor lor.

Potasiul are o structură analogă Li și Na , având un singur electron pe stratul următor N ($4s$). Acest electron, ca și la elementele anterioare de la începutul fiecărei perioade (grupa I), este ușor de smuls, dar pe măsură ce mergem în jos, în sistemul periodic, tensiunea de ionizare scade, deoarece atracția nucleului față de electronul exterior scade mereu, datorită straturilor electronice care se interpun. Astfel, tensiunea de ionizare a potasiului este mai mică decât a Na și a Li , deci K va fi un element mai electropozitiv cu caracter metalic mai pronunțat.

Elementul următor, calciul, completează al doilea electron în stratul $4s$, având proprietăți analoge cu elementele care completează straturile exterioare $2s$ (Be) și $3s$ (Mg).

Grafic, structura elementului Ca se poate reprezenta astfel (fig. 41):

Elementul următor, scandiul, completează orbita de pe substratul $3d$ a cărui nivel de energie este mai scăzut decât a substratului $4p$ (care ar urma orbitei $4s$). Începând cu scandiul și pînă la zinc, inclusiv, cele 10 elemente ($Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) completează substratul $3d$. Acestea sînt elementele de trecere. *Transitionali*

Completarea electronilor, în strat interior, aduce după sine o serie de proprietăți deosebite ale acestor elemente.

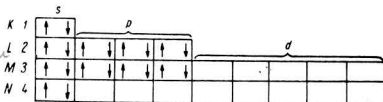


Fig. 41. Structura elementului calciu.

Astfel, ele pot avea valențe multiple, deoarece și substratul $4s$ și $3d$ pot fi implicate în formarea legăturilor chimice. Deci, valența maximă a elementului corespunde ca și la elementele grupelor principale cu numărul grupei astfel, de exemplu: scandiul poate fi și trivalent, titanul tetravalent, vanadiul pentavalent, manganul heptavalent etc. Aceasta pînă la mangan (care are pe orbita $3d$ exact jumătate (5) din numărul total al electronilor ce pot exista) și pot fi cedați toți electronii atît de pe stratul $4s$, cît și de pe $3d$. De la titan încolo pot exista și ioni stabili cu sarcini inferioare, în special Cr^{3+} și Mn^{2+} , ceea ce dovedește că electronii de pe orbita $3d$ sînt parțial mai strîns legați.

În valență superioară, aceste elemente nu au caracter puternic electro-pozitiv, majoritatea dînd combinații amfotere sau cu caracter acid (CrO_4^{2-} , MnO_4^- etc.).

Toate elementele, de la titan la zinc, formează ioni pozitivi bivalenți, deoarece pot ceda numai electronii de pe orbita 4 s. Fierul însă formează ionul cel mai stabil, Fe^{3+} . Din acest fapt, ca și din stabilitatea deosebită a combinațiilor Mn^{+2} , se trage concluzia că orbitale 3d ocupate pe jumătate, exact cu 5 electroni, au o structură relativ stabilă.

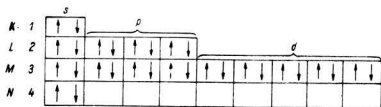


Fig. 42. Repartiția electronilor în atomul de zinc.

Cu elementul 30, zincul, toate orbitalele subnivelului 3d sînt complet ocupate și pătura M este completă, conținînd 18 electroni. Zincul nu mai formează decît ioni Zn^{+2} (pozitivi bivalenți).

Structura zincului se poate reprezenta astfel (fig. 42):

La elementul Galiu ($Z = 31$) electronul ocupă orbita subnivelului 4p, completarea aceasta mergînd pînă la elementul Kripton, care încheie perioada a IV-a, avînd pe ultimul nivel 8 electroni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

și avînd deci o configurație de gaz inert analogă elementelor Ne și Ar.

Cu elementul Rb începe o nouă perioadă, perioada a V-a, care conține elementele cu numerele de ordine 37—54. Electronul elementului rubidiu ocupă o orbită de pe substratul 5s al nivelului O. Rubidiul deci, va avea structură analogă Li, Na și K.

Stronțul completează al doilea electron al subnivelului 5s, completîndu-l pe acesta.

Începînd de la Yttriu și pînă la cadmiu are loc completarea subnivelului 4d rămas descompletat la sfîrșitul perioadei a IV-a. Aceasta se întîmplă tot datorită faptului că energia acestor orbite este mai mare decît a lui 5s, dar mai mică decît a orbitelor 5p.

Aceste elemente (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) formează a doua grupă de elemente de trecere, care prezintă caracteristici asemănătoare cu cele ale elementelor de trecere din perioada a IV-a: valențe multiple, ioni colorați, paramagnetism etc.

Elementele următoare de la indiu la xenon completează succesiv cu electroni orbitalele 5p, iar xenonul are 8 electroni în pătura O, deci o structură analogă gazelor inerte anterioare Ne, Ar, Kr.

Și la sfîrșitul acestei perioade avem subnivele rămase necompletate: 4f, 5d, și 5f care dau loc unei completări ulterioare ale acestora, de către elementele din perioadele următoare, deci la apariția altor grupe de elemente de trecere.

Într-adevăr, în perioada a VI-a, după elementele Cs și Ba, care completează orbita 6s a nivelului P, cu nivel energetic mai scăzut, electronul următor al elementului La (lantan) intră pe pătura O pe orbita subnivelului 5d.

Cu lantanul începe cea de-a treia grupă de elemente de trecere, care completează subnivelul $5d$, elementele de la La la Hg (La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg).

Elementul imediat următor lantanului, ceriul (Ce), începe completarea unui strat mult interior rămas liber, și anume, stratul $4f$.

Astfel se creează între lantan și hafniu o grupă specială, denumită grupa pământurilor rare sau lantanidelor, care datorită identității straturilor exterioare $5d$ și $6s$, au proprietăți chimice și fizice foarte asemănătoare.

Astfel, elementele lantanide în număr de 14: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb și Lu, care în natură se găsesc împreună, mult timp n-au putut fi separate. Astăzi, pentru separarea lor, se aplică metodele de separare ale izotopilor.

Această grupă a pământurilor rare este ca o nouă grupă de trecere, grefată într-o altă grupă de trecere a perioadei a VI-a. Motivul acestei completări în strat interior $4f$ este același ca în cazul elementelor de trecere: energia totală a unui astfel de electron este mai mică pe orbita $4f$, decât pe celelalte orbite, deci electronul va prefera această poziție favorizată. Dovadă că la aceste elemente se schimbă numai pătura electronică internă, ne-o dă asemănarea dusă aproape pînă la identitate a proprietăților chimice și fizice pentru grupa întregă.

Grupa normală de elemente de trecere din perioada a VI-a începe de la elementul Hf și se continuă pînă la Hg, cînd se completează subnivelul $5d$ al păturii O, iar apoi începînd de la elementul Tl se completează normal pătura $6p$ pînă la elementul Rn, care are pe ultimul strat 8 electroni ($6s^2 6p^6$), deci are configurație de gaz inert cu structură foarte stabilă.

La sfîrșitul perioadei a VI-a avem complete straturile K , L , M și N și rămîn necompleteate substraturile $5f$, $6d$ și $6f$.

Începînd cu elementul franciu (Fr), completarea are loc în subnivelul $7s$ al stratului Q .

Fr și Ra completează acest subnivel.

De la elementul următor, actiniul, începe o nouă grupă de elemente de trecere, grupa actinidelor (analogă lantanidelor), grefată în grupa elementelor de trecere a perioadei a VII-a.

Actinidele completează stratul interior $5f$ și pot fi deci tot în număr de 14. Această grupă este formată de elementele transuranice Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, En, Fm, Mv, în parte, elemente naturale (Th, Pa, U), iar în rest, elemente obținute prin sinteză nucleară pe cale artificială. Grupa aceasta deocamdată este incompletă.

Dacă mai putem avea după actinide alte elemente sau nu, nu se știe încă precis. Dar elementele acestea obținute pe cale artificială sînt din ce în ce mai instabile cu cît nucleul lor se mărește. Această instabilitate a nucleului o observăm de fapt încă de la elementele Fr și At, care nu se găsesc în natură, deoarece viața lor este foarte scurtă. Ele au existat cîndva, dar au dispărut datorită fenomenului radioactivității naturale prin care s-au transformat în alte elemente și radiații și, nefiind termenii niciuneia din seriile radioactive, nu au mai fost generate.

Elementul	K		L		M				N				O			P		Q	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	3		1								
41 Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42 Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43 Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
44 Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45 Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46 Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51 Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52 Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53 J	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10			6							
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1						
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6							
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1						
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1						
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1						
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1						
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2				
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2				
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2				
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2				
69 Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			

Elementul	K		L		M			N				O			P			Q	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	3	2	
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	19	14	2	6	10		2	6	4	2	
93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	5	2	
94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	
95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	
96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2	
99 Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2	
100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2	
101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2	
102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2	
103 Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	

Cele spuse mai sus sînt ilustrate în graficele de mai jos, reprezentînd succesiunea nivelelor de energie (fig. 43 și 44).

Elementele de trecere, completînd electronii în strat interior, vor avea o serie de proprietăți deosebite de ale elementelor din grupele principale.

Astfel, proprietățile chimice și cele fizice, la elementele de trecere, nu variază periodic, ci succesiv, deoarece configurația exterioară este identică (orbitele s), iar treptele de energie se află mult mai apropiate decît la elementele normale.

Datorită apropierii nivelelor de energie, multe din aceste elemente au valențe variabile, fiind implicați în formarea valenței atît electronii de pe orbita s , cît și de pe nivelul care se completează.

Completarea stratului interior nu urmează întotdeauna succesiunea normală, ci avem, de exemplu, la Cr și Cu trecerea unui electron de pe stratul exterior $4s$ pe stratul interior $3d$, iar în perioada V avem acest salt la toate elementele dintre Nb și Ag inclusiv. În perioada a VI-a, acest salt are loc la elementul Au. Acest salt al electronilor de pe orbitele s pe cele interioare are ca efect o serie de proprietăți speciale, comune elementelor sus menționate.

Multe din elementele de trecere dau ioni colorați. Culoarea ionilor este datorită oscilației electronilor necuplați de pe straturile d și f , care se completează.

Deoarece majoritatea ionilor colorați îi întâlnim la elementele ce se găsesc la mijlocul grupele elementelor de trecere, se poate deduce că electronii ocupă, în primul rînd, toate orbitele puse la dispoziție, și numai după ce acestea sînt ocupate cu cîte un electron are loc cuplarea lor. Din același motiv, adică a prezenței electronilor necuplați, multe dintre elementele de trecere prezintă fenomenul de paramagnetism.

Pe măsura creșterii greutatei atomice, observăm la elementele de trecere o contracție a volumului atomic și ionic

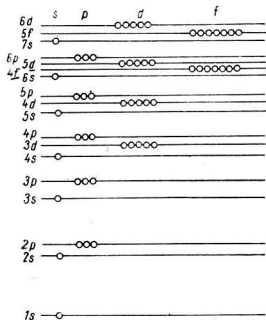


Fig. 43. Așezarea orbitelor electronice (reprezentate prin cercuri) pe diversele nivele din atom, în ordinea crescîndă a energiilor.

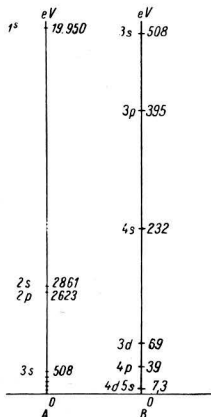


Fig. 44. Energia de legătură a electronilor diferitelor subnivele în atomul de molibden. Pe dreapta B este reprezentată la scară mai mare partea de jos a dreptei A.

respectiv. Aceasta se datorește completării stratului interior, mai aproape de nucleu, deci și forța de atracție a nucleului va fi mai mare. Deoarece contracția de volum crește o dată cu creșterea greutatei atomice a elementului, se ajunge la valori foarte apropiate între razele diferitelor elemente de trecere, de unde și posibilitatea de înlocuire izomorfă a elementelor în rețelele cristaline.

Astfel, molibdenul îl găsim în natură alături de wolfram, niobiul alături de tantal etc.

Un fenomen de contracție deosebită întâlnim la elementele din grupa pământurilor rare, fenomen denumit contracția lantanidelor. Pe măsură ce mergem de la lantan spre lutețiu, raza ionică scade în loc să crească. Astfel, r_1 a lantanului este de $1,22 \text{ \AA}$, pe cînd a lutețiului este de numai $0,99 \text{ \AA}$.

Aceasta se datorește completării electronilor în stratul $4f$ mult apropiat de nucleu.

Ca o consecință a contracției lantanidelor este faptul că elementele care urmează după ele Hf, Tl, Pb etc. au razele ionice mult mai mici decât ar trebui să fie, în caz că nu ar fi existat intercalarea lantanidelor.

Din acest motiv, razele ionice ale Mo^{6+} și W^{6+} sînt aproape identice. La fel și la elementele Nb^{5+} și Ta^{5+} sau Pd^{4+} și Pt^{4+} .

Tot în urma fenomenului mai sus amintit s-a putut stabili cu exactitate că elementul Hf nu este un lantanid, ci este un element din grupa a IV-a, plasat imediat după lantanide.

Cu ajutorul repartiției straturilor electronice în atom se pot explica proprietățile elementelor.

a) Periodicitatea proprietăților chimice și fizice ale elementelor își are explicația în structura analogă a stratului exterior al atomilor elementelor din aceeași grupă a tabloului periodic.

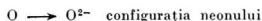
b) Inerția chimică și unele proprietăți fizice ale gazelor zerovalente își au explicația în structura simetrică stabilă a straturilor electronice ale atomilor: cîmpuri magnetice închise datorită inexistenței electronilor necuplați, și așezare simetrică a orbitelor electronice în atom.

c) Valența pozitivă și negativă a elementelor își are explicația în tendința acestora de a căpăta configurația stabilă de gaz inert prin captare sau cedare de electroni.

Astfel, elementele de la începutul perioadei cedează electroni pentru a căpăta configurația gazului inert, după cum urmează:



iar elementele aflate spre sfîrșitul perioadelor caută să capteze electroni pentru a căpăta configurația gazului inert înaintea căruia se află astfel:



Această tendință crește o dată cu apropierea elementelor de gazul inert (gr. a VII-a și I).

d) Cu ajutorul structurii straturilor electronice se poate explica și valența constantă a elementelor cu $Z = 57 - 71$ inclusiv, adică a elementelor din grupa pămînturilor rare. Aceste elemente sînt constant trivalente, deoarece au pe stratul exterior 3 electroni dispuși 2 în stratul p pe orbita $6s^2$ și unul în stratul O pe orbita substratului $5d$. Completarea electronilor în subnivelul $4f$ nu afectează straturile exterioare de valență.

e) Tot cu ajutorul structurii atomilor se poate explica și fenomenul de contracție a lantanidelor despre care am vorbit mai sus.

15. Mișcarea electronilor în atom

În scopul înțelegerii și reproducerii grafice a fenomenelor ce au loc în învelișul electronic al atomilor, noi obișnuim să creăm modele și reprezentări mecanice ale atomilor. În realitate, însă, mișcarea electronilor în învelișul atomilor este mult diferită de cea reprezentată de noi. Electronii nu se mișcă rigid pe niște orbite circulare sau eliptice, riguros stabilite. Ele în realitate nu se supun legii gravitației universale și legilor mecanicii clasice. Mișcarea electronilor în atom trebuie explicată în lumina mecanicii cuantice, care ține cont de cele două aspecte sub care ni se prezintă electronul: *a.* sub formă de particulă materială animată de iuțeli mari și *b.* sub formă de undă electromagnetică.

Electronul oscilează în jurul nucleului îmbrăcându-l ca un nor de electroni. Electronii difuzează în spațiul din jurul nucleului și se interacționează. Electronul sau electronii se vor găsi succesiv la distanțe diferite de nucleul atomic. Sînt anumite regiuni favorizate, unde electronii se găsesc în mai mare măsură, adică norul electronic are densitatea maximă.

Dacă măsurăm într-o unitate de timp, de exemplu o secundă, mărimea densității norului electronic în funcție de distanța de la nucleu pentru electronii atomului de heliu vom obține graficul de mai sus (fig. 45).

Vom găsi acești electroni și la distanțe mai mici de 0,2 Å și la distanța de 1 Å de nucleu, dar mai rar. Cel mai des îl vom regăsi la distanța de 0,32 Å.

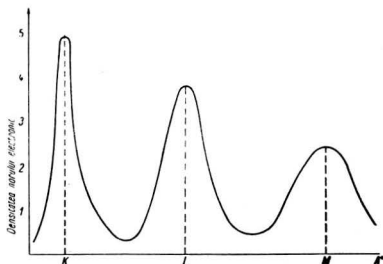


Fig. 46. Variația densității norului electronic la atomii elementelor grele, funcție de distanța de la nucleu.

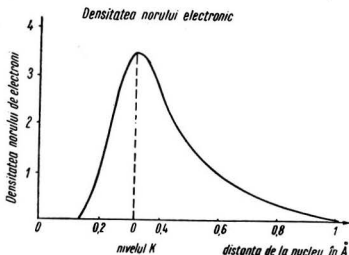


Fig. 45. Variația densității norului electronic la atomul de heliu, funcție de distanța de la nucleu.

Pentru elementele mai grele, nivelul *K* este mai apropiat de nucleu; deci maximumul va fi deplasat spre stînga și va fi mai ascuțit. Totodată vor apare și maximumuri pentru celelalte straturi electronice. Densitatea maximă a norului electronic în celelalte straturi va fi mai mică decît în stratul *K* (fig. 46).

Electronii cuplați stabilizează norul electronic prin închiderea cîmpurilor electrice.

La închiderea cîmpurilor electrice avem o eliberare de energie. Stratul s are tendința cea mai accentuată de a elibera energie prin cuplarea electronilor și acești electroni, de pe orbita s , pun în libertate cea mai mare cantitate de energie. De aceea ei sînt și cei mai greu de decuplat, deoarece trebuie să dăm o cantitate mare de energie, egală cu cea eliberată la cuplare.

Stratul p are o tendință mai puțin accentuată de a-și cupla electronii. Astfel, mai întîi electronii ocupă toate orbitale pe rînd, iar de-abia după epuizarea acestora are loc cuplarea electronilor. Cantitatea de energie pusă în libertate la cuplarea orbitelor substratului p este mai mică, deci și mai ușor de decuplat.

Capitolul IX

STRUCTURA MOLECULELOR ȘI NATURA LEGĂTURII CHIMICE

Legături chimice

Problema naturii forțelor care provoacă formarea de combinații chimice a preocupat de mult pe cercetători. Prima încercare în acest sens a fost teoria lui Berthollet, care asimilează forțele de interacțiune chimică cu forța de gravitație, ceea ce ar însemna că atomii mai grei ar trebui să dea și combinațiile cele mai stabile. Practic, s-a văzut că elemente ușoare, ca F și H , atunci cînd se combină, dau o moleculă deosebit de stabilă (disociază peste 3000°), cu o degajare mare de energie, ceea ce aduce o infirmare a acestei teorii.

O altă teorie a fost teoria electromagnetică a lui Berzelius, care considera atomii ca avînd doi poli cu sarcini contrare, pozitivă și negativă. La metale ar predomina sarcina pozitivă, iar la metaloizi cea negativă, iar unirea s-ar face numai între aceste categorii. Nu au putut fi înglobate cazurile de formare a combinațiilor din elemente din aceeași clasă, ca, de exemplu: JCl_3 , JBr , BrF_3 etc.

De asemenea nu se putea explica stabilitatea mare a combinațiilor de elemente foarte apropiate, ca, de exemplu: CSi sau formarea moleculelor la gaze Cl_2 , H_2 , O_2 etc.

Lămurirea structurii atomului aduce lumină și în această problemă a forțelor de legătură între atomi pentru a forma molecule, cit și în privința valenței în aceste legături.

După cum se știe, fiecare electron are anumite numere cuantice și diferă de ceilalți electroni cel puțin prin spin. Un curent electric, care trece printr-un circuit închis, creează un cîmp magnetic orientat după regula tirbușonului, deci și electronul care se rotește pe o orbită și în jurul axei proprii va da naștere unui cîmp electromagnetic, rezultat în urma mișcării de revoluție

și un câmp magnetic creat de spin (fig. 47). Cuplarea a doi electroni de spin opus se face cu degajare de energie, iar închiderea câmpului magnetic creat aduce după sine o stabilitate a atomului, rezerva de energie potențială devenind mai mică (fig. 48).

La atomii mai complicați, majoritatea electronilor sînt în câmpuri închise pe perechi. De aici explicația că la gazele inerte, care au perechile de electroni

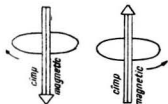


Fig. 47. Orientarea câmpului magnetic produs de electron și mișcarea lui pe orbită.

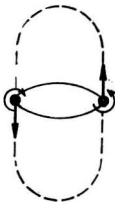


Fig. 48. Închiderea câmpului magnetic prin cuplarea a doi electroni de spin opus.

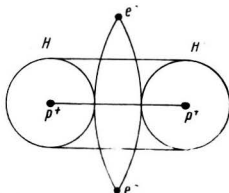


Fig. 49. Formarea moleculei de hidrogen.

completate, câmpurile sînt închise și simetrizate în spațiu, ceea ce duce la o mare stabilitate a atomilor.

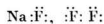
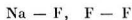
În cazul atomilor cu electroni necuplați, cînd se apropie 2 atomi suficient de mult, câmpul creat de electronul necuplat al unui atom forțează atomul să se orienteze în spațiu în așa fel, încît să cupleze cu celălalt atom, rezultînd o moleculă (teorie emisă de Lewis 1923 — care stă la baza explicării legăturilor de valență). Cei 2 electroni de spin opus vor fi atrași în mod egal de ambele nuclee și se vor învîrți pe o orbită moleculară intermediară, unde există posibilitatea densității maxime a norului electronic. În cazul hidrogenului, atracția nu merge mai departe după cuplare, datorită respingerii electrostatice dintre nuclee și dintre electroni (fig. 49).

Valența unui element este condiționată de numărul electronilor interesați la formarea de perechi cuplate de electroni.

Valența maximă a elementului este egală cu numărul total al electronilor impari din edificiul atomic sau perechi de electroni nestabili, care este egal cu numărul grupe din sistemul periodic.

Atunci cînd atomii care se combină sînt de același fel, se formează molecula elementului respectiv, iar cînd diferă se formează o moleculă de substanță compusă.

În scrierea curentă nu se fac schițe spațiale, ci se arată fie electronic aceste legături, fie prin liniuțe, sau simplu scriind elementele alături, ca:



Este foarte important felul în care se situează perechea de electroni, care se cuplează la formarea unei combinații, față de nucleele atomilor ce se unesc:

1 — sau este în întregime a unuia din atomi;

2 — sau este legată într-un fel sau altul de ambele nuclee.

În primul caz, ambii atomi din neutri devin încărcăți electric.

În cazul NaF (fig. 50) fluorul, care are 7 electroni pe orbita exterioară, are tendința de a dobândi un electron pentru a trece la structura gazului inert care urmează Ne. El are un electron stingher, care va cupla cu electronul de

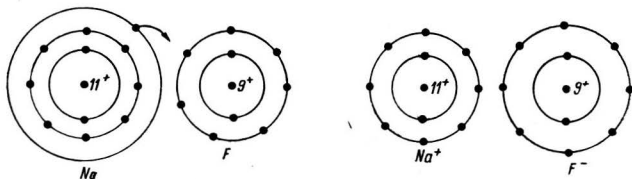


Fig. 50. Schema de formare a fluorurii de sodiu (legătură ionică).

pe orbita exterioară a sodiului. Prin cuplarea unui electron va avea, pentru cele 9 sarcini pozitive ale nucleului, 10 sarcini negative, deci un surplus de sarcini negative; atomul de F va deveni un ion F^- . La sodiu, electronul exterior este mai îndepărtat de nucleu prin cei doi nori electronici interpuși între nucleu și acesta, pe de altă parte acest electron este respins de electronii interpuși, deci va putea fi smuls ușor, sodiul trecând în configurația gazului inert precedent Ne ($1s^2, 2s^2, 2p^6$). La cele 11 sarcini pozitive ale sodiului rămân numai 10 sarcini negative, deci atomul de sodiu va deveni ion Na^+ . Ionii formați având sarcini contrare, se apropie pînă cînd respingerea învelișurilor electronice echilibrează această atracție și ionii încep să oscileze în jurul unei poziții de echilibru (oscilații termice). Această legătură, formată prin atracția dintre ioni, se numește *legătură ionică, electrovalentă sau heteropolară*. În combinațiile ionice, centrul sarcinilor electrice, pozitive și negative coincide cu centrul nucleului. Combinațiile ionice se produc cu atît mai ușor, cu cît caracterul atomilor care intră în combinație este mai contrar: atomul care cedează electroni este metal, iar cel care îi primește, metaloid. Ionii formați sînt mai stabili decît atomii liberi, deși au în constituția lor mai mult sau mai puțin 1, respectiv 2, electroni decît corespunde sarcinii nucleare pozitive. Aceasta se datorește efectului electromagnetic care ia naștere prin împerecherea electronilor necuplați.

Formarea ionilor pozitivi se face cu cheltuială de energie, deoarece energia de ionizare crește extrem de mult o dată cu valența ionului format (necesită o energie suplimentară față de sarcina ionului monovalent). Nu se cunosc ioni pozitivi, cu valență mai mare decît 3, iar la atomii mai mari, 4.

Formarea ionilor monovalenți negativi are loc cu degajare de energie; la formarea ionilor bivalenți este necesar însă un lucru mecanic, datorită repulsiei care apare după captarea primului electron; de aceea nu se cunosc ioni monoatomici cu o sarcină negativă mai mare decât doi. La elementele din grupa a IV-a și a V-a ale sistemului periodic, formarea ionilor negativi cu 4, respectiv 3 sarcini negative, nu este posibilă deoarece completarea straturilor pînă la configurația gazului inert următor dezechilibrează sistemul, sarcinile pozitive ale nucleului neputînd atrage suficient de bine sarcinile electronilor.

Trebuie menționat că în timp ce ionii negativi, care se formează, au neapărat structura exterioară de gaz inert, ionii pozitivi pot avea învelișuri exterioare care diferă de gazele inerte, de exemplu: Fe^{++} , Fe^{+++} , Zn^{++} , Cd^{++} etc.

Valența elementelor în combinațiile ionice este egală cu numărul sarcinilor electrice ale ionilor lor: de aici și numele de electrovalență. Ea este pozitivă la metale care cedează electroni și negativă la metaloizi, care primesc electroni.

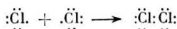
Legătura ionică, care ia naștere între ionii formați prin acceptare sau cedare de electroni, nu este dirijată în spațiu. Ionii exercită reciproc atracții electrostatice, conform legii lui Coulomb, și se înconjură de atîția ioni de sens contrar cît le permite volumul. Aceștia, la rîndul lor, atrag pe ceilalți formîndu-se cristale — molecule uriașe — încît noțiunea de moleculă își pierde valabilitatea. Numai în stare gazoasă, ionii de sens contrar se alipesc cîte doi și se comportă cinetic ca moleculele. În cristale, ionii exercită forțe de atracție în toate direcțiile, de exemplu scriem: NaCl pentru a arăta corespondența lor, adică la 1 Cl^- avem 1 Na^+ .

Al doilea tip de legătură este *legătura covalentă*, sau atomică, sau homeopolară. Teoria a fost emisă deoarece la moleculele de gaze H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 nu s-a putut pune problema formării unei legături ionice. Electronii care leagă atomii în moleculă aparțin ambilor atomi, creînd în același timp un înveliș electronic al moleculei asemănător gazelor inerte, adică perechi de electroni care deservesc ambele nuclee. Ne putem imagina acești electroni cuplați (de spin contrar), rotindu-se pe orbite ce cuprind nucleele celor doi atomi interesați în legătura respectivă. Aceste orbite se numesc orbite moleculare. Mișcarea pe aceste orbite se face în conformitate cu principiul lui Pauli: de aceea, pe una și aceeași orbită moleculară nu pot exista decât 2 electroni cu spin opus. Se înțelege de ce o legătură atomică este formată numai dintr-o pereche de electroni. Din cauza acoperirii reciproce a celor două orbite, de către electronii care se cuplează, probabilitatea de a găsi electronii între cele două nuclee este mai mare decât posibilitatea ca ei să se găsească în celelalte părți ale moleculei.

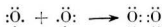
Densitatea maximă a electronilor, deci, se găsește între cele două nuclee. Acest nor electronic (negativ) contribuie la atragerea și apropierea nucleelor; de aceea legătura covalentă este mai tare ca legătura ionică. Electronii sînt atrași de către nuclei pînă ajung la respingerea electrostatică provocată de orbitele electronice interioare. Cuplarea electronilor se realizează undeva între nuclee și nu trece un electron complet la un atom, cum se întîmpla la legătura ionică.

Exemplu de reprezentare:

Formarea moleculei de Cl_2



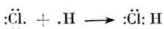
Pot exista atomi cu mai mulți electroni necuplați, ca: O, N etc.



Fiecare moleculă din exemplele de mai sus are atomii cu structură de gaz inert. Fiecare pereche de electroni înseamnă o liniuță de valență, așa, de exemplu, în cazul moleculei N_2 putem scrie $\text{N} \equiv \text{N}$.

Schemele următoare reprezintă molecule formate din atomi diferiți, ca:

Formarea acidului clorhidric



Amoniacul



Apa



Bioxidul de carbon



De aici se deduce că valența unui element într-o moleculă este determinată de numărul de electroni ai atomului, care servesc la formarea perechilor de electroni comuni, sau de legătură.

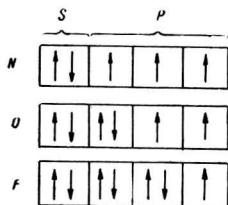


Fig. 51. Repartiția electronilor pe ultimul strat la atomii de azot, oxigen și fluor.

La formarea legăturii covalente se pot cupla numai electronii cu spin opus. De aceea, valența unui atom în combinații covalente nu este egală cu numărul total al electronilor săi de valență (de pe orbita exterioară), ci numai cu numărul electronilor necuplați.

Studiul spectrelor optice a permis să se stabilească care electroni sînt cuplați și care necuplați.

Să luăm, de exemplu, N, O, F din perioada a doua. Ne ocupăm de stratul exterior L în care avem orbita s cu 2 electroni și 3 orbite p cu 6 electroni. S-a stabilit că pe substratul p, completarea se face cu câte 1 electron pe fiecare

orbită și numai după completarea lor se formează perechi. Schematic putem reprezenta ca în figura 51.

Se vede că atomii de azot pot forma trei legături covalente, atomii de oxigen două, iar atomul de fluor numai una.

În cazul carbonului, distribuția electronilor de valență este cea arătată în figura 52.

Atomul de carbon ar trebui să fie bivalent. Cu o cheltuială foarte mică de energie se poate rupe perechea din s și electronul trece în p pe același nivel de energie. Energia consumată la ruperea legăturii este compensată mult prin formarea a patru legături covalente. De aceea, atomul de C este tetravalent și numai foarte rar, bivalent.

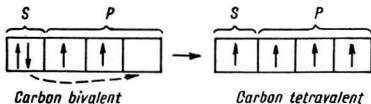


Fig. 52. Distribuția electronilor de valență la carbon.

Să luăm acum elementele Cl (fig. 53) și S (fig. 54) din perioada a III-a. La acești atomi, electronii de valență se găsesc pe nivelul energetic corespunzător numărului cuantic principal $n = 3$, deci stratului M pentru care în afară de o orbită s și 3 orbite p mai sînt posibile și 5 orbite d (deoarece pentru $n=3$; $l=0$; 1; 2, iar numărul electronilor dat de $2(2l+1)$ cînd $l=2$ este de 10. Deoarece, conform principiului excluziunii al lui Pauli, pe o orbită electronii ce se pot găsi trebuie să difere între ei cel puțin prin spin, rezultă că pentru cei 10 electroni vor fi posibile 5 orbite).

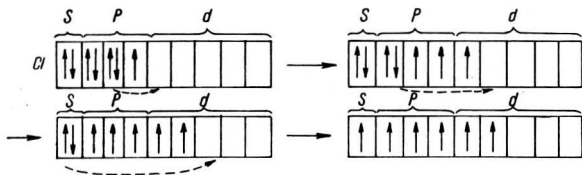


Fig. 53. Distribuția electronilor de valență la clor.

Orbitele d sînt mai puțin convenabile din punct de vedere energetic decît orbitele s și p , de aceea în stare neexcitată atomul de clor ar putea da o singură legătură covalentă.

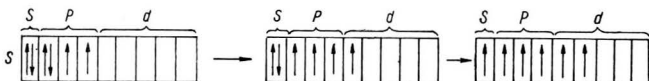


Fig. 54. Distribuția electronilor de valență la sulf.

Cu o anumită cheltuială de energie, compensată de formarea legăturilor covalente respective, cuplurile se rup și electronii trec ca necuplați în d , dînd Cl^{I} Cl^{III} Cl^{V} Cl^{VII} .

Similar se face decuplarea la S. Sulful este bivalent în stare neexcitată și tetravalent, respectiv hexavalent în stare excitată.

2. Conformația spațială a moleculelor

Legătura pur ionică sau pur covalentă constituie cazuri de limită extremă. Învelișurile electronice în combinațiile ionice se deformează reciproc, încât ajung ca electronii cedați de cation anionului să se contopească cu cei din orbitele de valență ale acestuia. De asemenea, în combinațiile covalente formate din atomi diferiți, norul electronic ce deservește ambele nuclee este atras mai mult de nucleul cu sarcina pozitivă mai mare, creîndu-se o moleculă dipolară, care poate fi considerată ca o moleculă ionică puternic deformată. În realitate nu se poate trage o linie de demarcație netă între aceste legături (HCl în apă dă legătură ionică).

Deosebim însă, pentru studiere, trei cazuri:

- $\text{Cl}_2 (: \ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{Cl}} :)$ Cazul moleculei formate din atomi de același fel, tipic covalentă.
- $(\text{HCl})(\text{H} : \ddot{\text{Cl}} :)$ Cazul moleculei de HCl în care electronii sînt deplasați spre atomul de clor: legătură covalentă polară.
- $(\text{NaCl})(\text{Na} : \ddot{\text{Cl}} :)$ Perechea de electroni trece în întregime la atomul de clor — legătură ionică.

În cazul HCl, centrul sarcinilor pozitive nu va mai fi la jumătatea distanței dintre nuclee, ca la legătura covalentă nepolară, ci va fi mai apropiat de nucleul de clor unde densitatea pozitivă e mai mare. Cei doi electroni, care se cuplează, vor fi atrași mai mult spre nucleul de clor care are sarcini pozitive mai multe. Se creează astfel doi poli: unul $+$ și altul $-$ (fig. 55).

Caracteristic pentru legătura covalentă este energia de legătură și polaritatea ei.

Energia de legătură e dată de energia degajată la formarea legăturii, deci este și forța de rupere a acestei legături. Energia se exprimă în kcal/molgram.

Așa, de exemplu, la formarea unei molecule gram de hidrogen se degajă 104 kcal, iar la formarea moleculei gram de clor se degajă 58 kcal. Acolo unde se degajă o energie mai mare și energia de legătură este mai mare; deci atomii de hidrogen sînt mai puternic legați între ei decît cei de clor.

Polaritatea caracterizează legătura din punct de vedere al simetriei electrice. Ea depinde de distanța d dintre cei doi atomi. Dacă considerăm molecula nepolară ca avînd polaritatea 0 și legătura ionică ca avînd polaritatea 1, atunci între 0 și 1 se va găsi polaritatea unei molecule polare. O exprimăm în fracțiuni de unitate. Așa, de

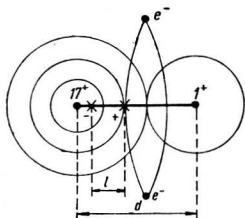


Fig. 55. Formarea moleculei de acid clorhidric.

exemplu, HCl are polaritatea 0,17, deci molecula e mai aproape de nepolar decît de ion. Moleculele de orice tip, avînd sarcini pozitive în nuclee și electroni, vor avea „un centru de greutate electric“. Atunci cînd centrul de greutate al sarcinilor pozitive coincide cu centrul de greutate al sarcinilor nega-

tive, molecula este nepolară. Cînd centrele de greutate nu coincid este vorba de molecule polare, iar cînd divergența este mare, de ionice. Distanța dintre centrele de greutate fiind diferită și polaritatea e diferită. Molecula polară, sau dipolul, este un sistem de două sarcini electrice contrarii situate la o anumită distanță între ele. Dacă cantitatea de electricitate este egală cu sarcina unui electron, distanța dintre centrele de greutate electrice, care dau lungimea dipolului, caracterizează polaritatea moleculei. Cu cît l , distanța dintre centrele de greutate ale celor două sarcini este mai mare și polaritatea este mai mare (fig. 55). Practic, însă, gradul de polaritate se stabilește prin măsurarea momentului de dipol, m , care este produsul dintre lungimea dipolului și sarcina e a polului său: $m = l \times e$ în care m se exprimă în $\text{dyne}^{1/2} \text{cm}^2$. Deoarece valorile momentului de dipol sînt legate de unele proprietăți ale substanțelor, se poate măsura această valoare, experimental (din constanta dielectrică). În cazul acidului clorhidric distanța dintre nuclee $d = 1,28 \text{ \AA}$; mărimea dipolului $l = 0,22 \text{ \AA}$; sarcina electronului $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ u.e.s., momentul de dipol $m = 1,03 \cdot 10^{-18}$ $\text{dyne}^{1/2} \text{cm}^2$.

Cum ordinul de mărime se obține la fel pentru toate moleculele, s-a adoptat unitatea Debye, care este mai mare cu 10^{18} ori decît cea găsită.

Dăm mai jos cîteva momente de dipol exprimate în Debye:

H_2 0	H_2O 1,85
N_2 0	HCl 1,03
CO_2 0	HBr 0,79
CS_2 0	HI 0,38
H_2S 1,1	CO 0,12
SO_2 1,6	HCN 2,1

În ceea ce privește punctele de topire și de fierbere, ele sînt ridicate pentru moleculele ionice, scăzute pentru moleculele nepolare și intermediare pentru cele polare.

Așa, de exemplu:

	NaF	HF	F_2
Temperatura de topire $^{\circ}\text{C}$	995	-83	-218
Temperatura de fierbere $^{\circ}\text{C}$	1 702	20	-187

Se vede că moleculele polare sînt mai apropiate de cele nepolare, decît de cele ionice.

În cazul legăturilor mixte (covalente și ionice), predomină caracterul ionic asupra proprietăților.

Așa, de exemplu, Na_2SO_4 are temperatura de topire de 884°C , iar SO_3 molecula covalentă are punct de topire $+17^{\circ}$.

Formula structurală nu spune totul în privința repartizării în spațiu a atomilor. Dacă coroborăm însă cunoștințele asupra legăturilor chimice ce se pot naște cu momentul de dipol și ținând seamă de o serie de proprietăți, se pot reprezenta spațial structura multor molecule.

În figura 56 dăm schematic, structurile spațiale pentru molecula AB_x .

Molecula biatomică, tip AB nu poate fi decît liniară și pentru descrierea ei este suficient să se cunoască distanța d care este aproximativ 1—3 Å. Exemplu: HCl .

Moleculele triatomice tip AB_3 , cum este cazul apei, au forma unui triunghi isoscel cu atomul A în vîrf. În acest caz, trebuie să cunoaștem pe d și unghiul α . Rar se întîlnește forma liniară cînd $\alpha = 180^\circ$, de exemplu la CO_2 , CS_2 .

Pentru molecule tip AB_3 , forma obișnuită este piramida în vîrfurile căreia e situat atomul A . Pentru descrierea exactă trebuie să se cunoască distanța d și unghiul α sau înălțimea piramidei h . Exemplu: NH_3 .

Forma triunghi cu atomul A în centru se obține cînd $h = 0$; $\alpha = 120^\circ$. Este cazul PI_3 și se întîlnește mai rar.

Moleculele tip AB_4 corespund ca formă unei piramide regulate (*a*). Unghiurile fiind egale, este suficient să se cunoască d și α . În cazul simetriei tetraedrice (*b*) este suficient să se cunoască d —Exemplu: CCl_4 , CH_4 . Mai rar se întîlnește pentru acest tip de molecule pătratul în centrul căruia e situat atomul A (*c*).

Combinații de tip AB_5 se întîlnesc rar și au forma unor bipiramide trigonale cu atomul A în centru. Exemplu: $AsCl_5$.

Tip frecvent întîlnit, AB_6 , de forma unui octaedru regulat cu atomul A situat în centru. Unghiurile fiind egale (90°) e suficient să se cunoască distanța d . Exemplu: SF_6 .

Dacă atomii ce se combină nu sînt identici, structura se complică. De exemplu, la moleculele ABC e nevoie să se cunoască distanța AB , distanța AC și unghiul respectiv etc.

Dăm mai jos structurile unor molecule de tipul A_2 , AB , AB_2 , precum și constantele d măsurate în Å și α (fig. 57).

Molecula de CO_2 , și cea de CS_2 , deși sînt polare, moleculele în întregul lor sînt nepolare, deoarece au o formă liniară și polaritatea creată în dreapta se compensează cu cea din stînga, momentul de dipol va fi deci, zero.

S-a văzut că prin decuplarea unui electron din substratul s și trecerea lui în substratul p , atomul de carbon devine tetravalent. Imaginea aceasta nu este suficientă, căci experimental se constată că atomul prezintă patru valențe de tărie egală, or ar trebui ca electronilor s să le corespundă o tărie de legătură mai mare decît celor p (în afară de aceasta orbitele s au simetrie sferică, iar cele p au distribuție de sarcină perpendiculară între ele). Prin calcule de mecanică cuantică s-a stabilit că cele patru orbite cu simetrie tetraedrică au energia minimă, deci cele patru valențe sînt de tărie egală (fenomenul de hibridizare).

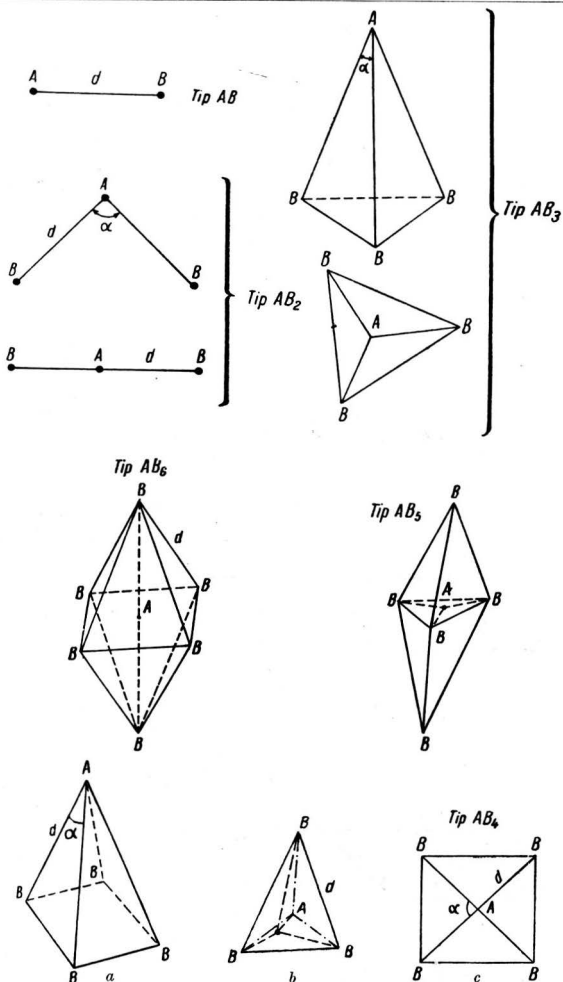


Fig. 56. Schema structurilor spațiale pentru molecula AB_x .

Însăși existența momentului de dipol implică legăturii covalente o direcție în spațiu. După cum am spus, și în cazul carbonului, perechile de electroni de pe orbitele p sînt dirijate după 3 direcții în spațiu (x, y, z). Să luăm cazul

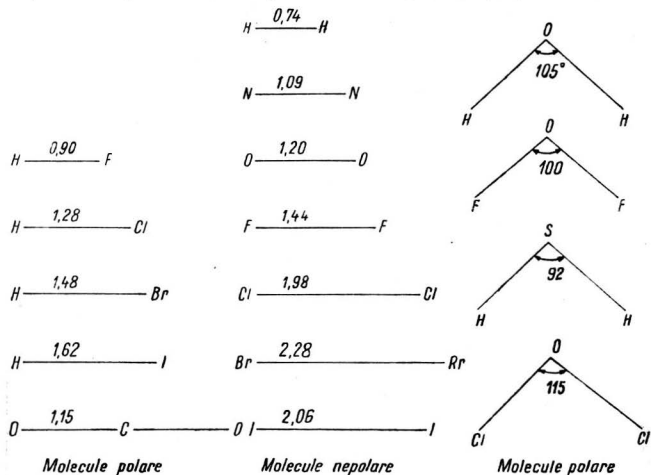


Fig. 57. Representări spațiale de molecule de tip A_2 , AB și AB_2 .

apei. Oxigenul are 2 electroni cuplați pe o orbită p și 2 electroni necuplați pe celelalte două orbite p . Dirijarea lor spațială este arătată în figura alăturată 58.

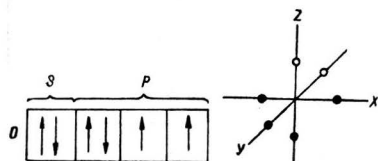


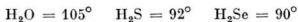
Fig. 58. Dirijarea spațială a electronilor în cazul moleculei de apă.

tanță mică. Unghiul de 90° este menținut în cazurile cînd elementele cu care se combină atomul A au volum atomic mai mic, sau cînd atomul A are volum atomic mult mai mare ca B.

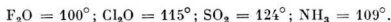
Cei 2 electroni stingheri notați $\bullet$ de pe axele y și z se vor cupla cu cîte un electron al hidrogenului notat cu $\circ$.

Axele fiind perpendiculare între ele, unghiul format ar trebui să fie de 90° . Unghiul este însă deformat pe de o parte din cauza volumului mare al atomilor de hidrogen, iar pe de altă parte, datorită respingerii dintre ei, la o dis-

În nici un caz el nu poate deveni mai mic de 90° . De exemplu, la:



Volumul atomilor de O, S, Se, care se găsesc în aceeași grupă (a 6-a), sînt în creștere, de la oxigen spre Se și, ca atare, unghiul α va tinde spre 90° . Pentru alte elemente care se combină, de exemplu:



Cele spuse mai sus sînt valabile și în aceste cazuri, unghiul α , care se stabilește, este funcție de volumele reciproce ale elementelor ce se combină.

În concluzie, covalența elementelor este dirijată în spațiu, spre deosebire de legătura ionică unde se formează ioni care atrag din toate părțile alți ioni de semn contrar.

Un alt tip de legătură chimică este legătura *coordinativă*, care se realizează tot printr-o pereche de electroni, ca și în cazul legăturii ionice și a celei covalente cu deosebirea că aici perechea de electroni, care realizează legătura chimică, aparține unui singur atom, iar celălalt nu aduce electroni. Deosebirea față de legătura covalentă este pur formală.

Să luăm din nou cazul azotului, care are 5 electroni pe stratul *L* și anume: o pereche cuplată în substratul *s* și trei electroni necuplați în substratul *p* după schema din figura 59.

Electronii din substratul *p* pot cupla cu electronii altui element formînd trei legături covalente tipice, ca, de exemplu în cazul amoniacului (fig. 60).

Deci azotul nu poate forma decît trei legături covalente tipice. Stratul *L* neavînd un substrat *d* nu are unde decupla electronii din substratul *s* (spre deosebire de carbon la care substratul *p* fiind incomplet acest lucru e posibil și, ca atare, poate da patru legături covalente tipice).

Totuși, perechea de electroni din *s*, neparticipantă la legături chimice, poate forma o astfel de legătură cuplînd această pereche cu un proton sau cu molecule care au mai puțini electroni și la care nu s-a realizat un octet de electroni.

Așa, de exemplu, amoniacul în contact cu acidul clorhidric va da clorura de amoniu. Aici, din două molecule cu legături covalente și cu caracter polar rezultă o substanță de tip ionic. Acest lucru se explică în sensul că protonul acidului clorhidric va forma cu amoniacul ionul amoniu, folosind pentru aceasta tocmăi perechea de electroni din substratul *s*.

Dar protonul vine singur și formează această legătură cu perechea de electroni neparticipanți aparținînd anterior amoniacului. O astfel de legătură este de tip coordinativ. E ușor de înțeles că protonul aduce o sarcină pozitivă în plus într-o moleculă neutră, avînd drept urmare faptul că imprimă întregului grup o sarcină pozitivă.

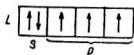


Fig. 59. Așezarea electronilor pe stratul *L* la atomul de azot.

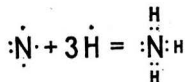


Fig. 60. Legăturile covalente în cazul amoniacului.

Electronul pe care îl avea acest proton în molecula de acid clorhidric rămâne clorului și îl transformă în ioni de clor negativ, Cl^- . În acest fel azotul dă în realitate prin această legătură coordinativă a patra legătură covalentă deoarece nu există nici o deosebire între cei patru hidrogeni ai ionului amoniu.

Pentavalența azotului trebuie înțeleasă în sensul că, el dă patru legături covalente și a cincea este ionică (fig. 61).

Perechea de electroni neparticipanți la legături chimice din molecula de amoniac poate să lege coordinativ și alte molecule, de exemplu BF_3 , dând $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ (fig. 62).

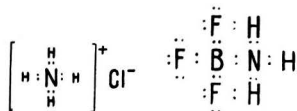


Fig. 61. Legăturile chimice în cazul clorurii de amoniu.

Fig. 62. Legătura coordinativă în cazul $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

astfel de legături atomii metalelor tranzitionale, fer, nichel, cobalt etc., care au pături electronice incomplete și care dau foarte multe substanțe complexe, de exemplu: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ în care în jurul ionului central se leagă coordinativ ioni negativi CN^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , sau molecule de NH_3 , etilen-diamină sau alte substanțe, apă etc.

3. Polarizarea moleculelor și ionilor

Cîmpul electric exercită o influență, atât asupra moleculelor, cât și asupra ionilor — îi polarizează. Polarizarea poate să fie: electronică *Pe*, atomică *Pa* și de orientare *Po*.

Polarizarea electronică se întâlnește la atomii neutri și simetrici, care puși într-un cîmp electric, suferă o deformare. Electronii sînt atrași spre polul pozitiv și respinși de cel negativ, iar nucleul suferă o atracție inversă, fiind atras spre polul negativ. Atomul respectiv devine un dipol, centrul sarcinilor pozitive nu mai corespunde cu centrul sarcinilor negative.

Polarizarea atomică se face prin deformarea moleculei rezultate prin deplasarea atomilor în moleculă. Polarizarea atomică se observă la molecule sau ioni complecși și ea crește cu creșterea cîmpului electric. Se pot polariza atomic și moleculele nepolare, creîndu-se un dipol indus; în cazul moleculelor polare, polarizarea crește și mai mult.

Polarizarea de orientare se observă la moleculele polare, care, puse într-un cîmp electric, își orientează sarcina negativă a dipolului spre polul pozitiv, iar cea pozitivă spre cel negativ (fig. 63).

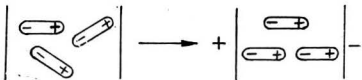


Fig. 63. Polarizarea de orientare.

Polarizarea de orientare scade pe măsură ce crește temperatura, deoarece agitația termică distruge oarecum orientarea în câmp.

Asemănător se comportă și ionii în câmp electric. Sarcinile negative sînt atrase spre polul pozitiv, cele pozitive spre polul negativ, ca urmare a acestui fapt ionul se va deforma. Ionii se pot polariza și mutual; un ion care inițial este pozitiv și unul care inițial este negativ se apropie pînă sarcinile lor intră în respingere. Sarcinile + ale ionului pozitiv vor fi atrase de electronii ionului negativ. Influența polarizantă e cu atît mai mare, cu cît raza ionului e mai mică și cu cît ionii au sarcini mai mari. Cum ionii pozitivi sînt mai mici ca cei negativi, în polarizarea mutuală, suferă polarizarea cea mai mare ionii negativi. O polarizare de scurtă durată poate fi în soluție, iar în rețelele cristaline polarizările fiind reciproce, se anihilează.

4. Legătura de hidrogen

Hidrogenul prezintă unele particularități, datorită structurii lui atomice. Ionul de hidrogen H^+ este un proton liber lipsit de electron, deci raza lui este mai mică decît a tuturor celorlalți ioni. Din această cauză el se poate apropia de straturile electronice ale anionului și pătrunde în învelișul electronic al acestuia, dînd naștere unei legături covalente. Deși, în soluție apoasă, acidul clorhidric este puternic disociat, ionii de hidrogen nu se găsesc ca H^+ , ci ca OH_3^+ (ionul de hidroniu sau hidroxoniu). Disociația sub acțiunea apei se explică prin faptul că afinitatea pentru proton a apei este mai mare decît aceea a clorului. Deci, faptul dacă un acid este mai tare sau mai slab nu depinde numai de proprietățile acidului, ci și de ale solventului. Aceasta se explică prin tendința atomului de a-și forma o conformație de gaz nobil. Cum gazul nobil care urmează după hidrogen este He, hidrogenul își realizează configurația acestuia prin captarea unui electron.

Hidrogenul se mai comportă în mod deosebit și prin faptul că, deși în mod obișnuit este monovalent, are posibilitatea de a lega și doi atomi. Această legătură care ia naștere prin intermediul atomilor de hidrogen se numește legătură de hidrogen, sau punte de hidrogen. Legătura de hidrogen se creează numai cu atomi puternic electronegativi. Nucleul de hidrogen este dezgolit oarecum de norul electronic în combinațiile sale covalente și este capabil de a atrage alți atomi electronegativi. Așa se explică formarea asociației moleculelor de apă, ale acidului fluorhidric, formarea unor macromolecule. Legătura de hidrogen este a doua valență secundară a hidrogenului, care se poate manifesta față de atomii puternic electronegativi, atunci cînd valența principală a hidrogenului este legată de alt atom puternic electronegativ. Energia de legătură, la legătura de hidrogen, este mult mai mică decît a legăturilor covalente ale hidrogenului; de aceea, legăturile de hidrogen se desfac relativ ușor. Legătura mai slabă se indică de obicei prin linie punctată $F-H \cdots F-H$.

Forțele intermoleculare ce se nasc în diferitele acțiuni dintre molecule sînt de natură electrică și ascultă în parte de legea lui Coulomb. Forțele newtoniene sînt foarte slabe, ele se aplică la aglomerări mari de materie.

Toate forțele între molecule sînt de tip Van der Waals și acționează atractiv de la distanțe mari, la care acțiunile de respingere sînt nule. Forțele de respingere intră în acțiune doar la mare apropiere, în contact sau la ciocniri. În felul acesta se explică coeziunea dintre molecule.

Forța de atracție $F = \frac{ee'}{d^n}$, cînd $n = 1$ forțe coulombiene; $n = 2$ forțe newtoniene; $n = 3$ forțe de orientare; $n = 6$ forțe de dispersie.

5. Spectre de molecule

Nu numai atomii, ci și moleculele pot să absoarbă și să emită anumite oscilații electromagnetice, care pot fi analizate într-un spectru de molecule. Spectrele moleculare se bazează tot pe principiul că, fiecare linie spectrală de o anumită frecvență ν , corespunde diferenței energetice a două stări cuantice ale moleculei:

$$E_1 - E_2 = h\nu.$$

Spectrele moleculelor sînt mult mai complicate decît spectrele atomilor date de salturile electronilor pe diferite nivele de energie permise.

La gaze (la care molecula este ușor de studiat, întrucît forțele dintre molecule sînt neglijabile în comparație cu forțele din interiorul moleculei), energia moleculelor se compune din energia de translație, energia de rotație, energia de vibrație și energia electronică.

Energia de translație poate varia continuu, deci se omite.

Energia de rotație, care poate lua numai anumite valori, deci variația ei este însoțită de emisia unei radiații cu spectru de linii — spectru de rotație — se datorește mișcării moleculelor în jurul centrului lor de greutate. Energia necesară excitării rotatorii a moleculei este foarte mică, emisia sau absorbția se produce la lungimi de undă λ foarte mari, spectrele se situează în infraroșul îndepărtat (500 și 50 μ).

Energia de vibrație datorită căreia atomii vibrează în moleculă are o valoare de aproximativ 100 ori mai mare decît energia de rotație. La excitare, pentru un salt cuantic vibratoriu, se obține și un salt cuantic rotatoriu, deci nu se pot obține spectre vibratorii simple, ci numai spectre vibratorii rotatorii. Spectrele apar în infraroșul apropiat între 1–10 μ . La spectrele de vibrație, variația energiei este de 10 ori mai mică decît în cazul spectrelor electronice. Energia necesară excitării unui electron dintr-o moleculă este mult mai mare decît pentru o excitare vibratorie, astfel că spectrele electronice sînt situate la lungimi de undă λ mult mai mici, în vizibil și ultraviolet. Spectrele sînt produse de o triplă excitație: rotatorie, vibratorie și electronică, deci vor cuprinde extrem de multe linii apropiate, grupate în benzi.

Spectrele de rotație sau cele de rotație și vibrație, fiind situate în infraroșu, sînt greu de studiat. Transpunerea lor în vizibil sau ultraviolet se face fie prin excitarea nivelelor electronice (spectre de benzi), fie prin studiul difu-

ziunii luminii. O lumină monocromatică (se lucrează de obicei cu una din liniile Hg), care trece printr-un mediu transparent, ce conține particule de dimensiuni moleculare, va fi difuzată extrem de slab și nu poate fi pusă în evidență decât pe placa fotografică. Lumina difuzată în mod obișnuit are aceeași frecvență cu lumina incidentă (în cazul luminii monocromatice se obține o linie netă). Prin studii amănunțite, s-a văzut că se obțin și linii foarte slabe de alte frecvențe, puse în evidență după o iluminare îndelungată. Această difuziune combinată sau efect Raman se datorește schimbării energiei de rotație și vibrație a moleculelor sub acțiunea fotonilor $h\nu$ a luminii incidente. Cuanta de lumină $h\nu$ incidentă pierde o parte din energia ei, provocând un spectru de vibrație și lumina iese din substanță cu energia micșorată $h\nu'$.

Diferența între cele două frecvențe $\nu - \nu'$, — frecvența Raman — este independentă de frecvența luminii incidente și este dată de amplitudinea vibrației atomilor în moleculă. Aceste frecvențe se pot fotografia, fiind în vizibil.

Din distanțele și intensitățile respective se pot deduce o serie de lucruri din studiul spectrelor. Se pot deduce: momentul de inerție al moleculelor, distanța între atomi, energia covalenței care unește atomii în moleculă, căldura specifică și entropia.

Se poate calcula energia de disociație a substanței, care este egală și de semn contrar cu energia de formare a substanței.

6. Structura corpurilor solide

S-au văzut o serie de forțe care se pot întâlni între molecule în stare gazoasă, forțe van der Waals, apoi, interacțiuni între ioni.

Să ne oprim puțin asupra celor trei stări de agregare a materiei: gazoasă, lichidă și în special solidă.

În stare gazoasă, moleculele sînt în mișcare dezordonată, dependentă de temperatură și au la îndemînă mult spațiu liber. Între moleculele care se găsesc la distanțe mari nu acționează forțe de atracție, ele manifestîndu-se doar cînd gazele sînt puternic comprimate. Forțele van der Waals acționează atractiv numai cînd distanțele sînt mici, de ordinul mărimii moleculelor. Aceste forțe se adaugă presiunii la comprimarea gazului; de aceea, termenul de corecție al presiunii, în relația lui van der Waals, se adună:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Lichidele au proprietatea de a ocupa, la o anumită temperatură, un volum determinat. Lichidele sînt puțin compresibile, ceea ce denotă că între molecule există forțe de atracție reciprocă. Aceste forțe nu sînt suficiente pentru a ține particulele într-o formă determinată. Sub acțiunea forței de gravitație, lichidele curg, ele fiind capabile de a-și păstra forma doar în cantități foarte mici, picături, datorită tensiunii superficiale.

Moleculele, în lichide, au mișcare dezordonată ca și în gaze, dar gradele de libertate sînt mai reduse decît la gaze. Avînd circulație destul de liberă, ele ocupă totuși diferite locuri de preferință, mai ales în cazul moleculelor polare. Această orientare este combătută de un efect contrar, agitația termică, dependentă de temperatură. Cu cît scade temperatura, mișcarea devine din ce în ce mai înecată, iar în apropierea punctului de congelare, moleculele se stabilesc, se simetrizează într-o rețea cristalină. Încălzirea aduce după sine mărirea agitației termice, orientarea moleculelor între ele este ruptă și agitația crește în asemenea măsură, că unele molecule pot avea viteză suficient de mare ca să plece din lichid. Se atinge punctul de fierbere, presiunea de vapori învingînd presiunea atmosferică.

Asocierile între molecule pot fi însă rupte, datorită agitației termice. În cazul organizării materiei, în forme în care atracția între molecule este mai mare, edificiile capătă o rețea cristalină.

La solide, edificiul este rigid. Forțele dintre molecule sînt mai mari, legătura este mare, neînvinsă de agitația termică, care face doar ca aceste particule să vibreze în jurul punctului de echilibru, dar nu să-și schimbe poziția. Agitația termică, deci, dă doar oscilații de vibrație în jurul unei poziții de echilibru, iar la încălzire, vom avea cel mult o dilatare.

Substanțele solide se împart, în: amorfe și cristaline. Cele cristaline prezintă: forme geometrice, fețe, unghiuri bine stabilite, proprietăți de clivaj. După proprietățile lor fizice, s-au putut împărți în 32 de clase de simetrie, grupate în 6 sisteme cristaline: cubic, pătratic (tetragonal), triclinic, rombic (ortorombic), hexagonal, monoclinic (clinorombic).

În cristale, proprietățile sînt vectoriale, mărirea lor depinzînd de direcția în cristal, spre deosebire de substanțele amorfe, unde avem proprietăți de izotropie (proprietățile sînt aceleași, indiferent de direcție). Substanțele cristaline au punct de topire strict determinat și trec la aceeași temperatură și din stare lichidă în stare solidă, pe cîtă vreme cele amorfe, la încălzire, se înmoaie treptat, devin viscoase și abia la sfîrșit, complet lichide.

Solidificarea substanțelor amorfe se face, de asemenea, în trepte. Pe de altă parte, substanțele amorfe sînt fluide ca și lichidele, adică, sub acțiunea unor forțe mici, își modifică treptat forma. O bucată de smoală, pusă pe o suprafață plană, începe să curgă după un anumit timp, iar un tub de sticlă, pus la capete pe un suport, se îndoaie încetul cu încetul. Din această cauză, substanțele amorfe se consideră ca topituri sau lichide subrăcite, de viscozitate infinit de mare. Starea amorfă este labilă, ea tinde spre un sistem mai sărac în energie, starea cristalină. Așa, de exemplu, sticla, supusă îndoirii, la încălzire ușoară se orientează, se cristalizează sau devitrifică cum se mai spune, cristalizarea fiind imediată la o sticlă mai veche.

Formele amorfă și cristalină nu trebuie înțelese ca ceva care nu se schimbă, ci, una și aceeași substanță poate trece atît în formă amorfă, cît și în formă cristalină, după condițiile în care s-a făcut solidificarea. Cleiul—substanță tipic amorfă — s-a putut obține în stare cristalină.

7. Structura internă a cristalelor

Încă de mult se bănuia că forma exterioară a cristalelor e determinată de forma lor internă, că structura lor este determinată de așezarea regulată a particulelor, atomilor, moleculelor în puncte bine determinate în spațiu.

Studiul difracției razelor Roentgen a permis să se determine nu numai aranjarea spațială, geometrică, a nodurilor rețelei cristaline, ci și natura particulelor care se găsesc în aceste noduri.

Din acest punct de vedere și al forțelor care se exercită între aceste noduri reticulare, cristalele au putut fi împărțite în patru tipuri de rețele, între care, bineînțeles, nu există o delimitare riguroasă:

— *Rețeaua atomică*

(fig. 64) caracterizată prin faptul că, în nodurile rețelei sînt așezați atomii neutri, care sînt legați între ei prin legături covalente.

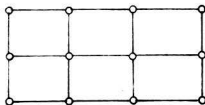


Fig. 64. Rețea atomică.

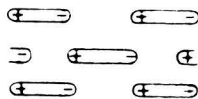


Fig. 65. Rețea moleculară.

Echivalența acestor legături și orientarea lor spațială nu face posibilă distribuirea atomilor în molecule individualizate, așa încît întregul cristal poate fi socotit ca o moleculă uriașă. Legătura covalentă fiind puternică, substanțele solide de acest tip au puncte de topire și fierbere ridicate și o duritate mare. Conduc curentul electric în mică măsură și sînt insolubile în solvenții curenți. Din această grupă fac parte unii metaloizi (Si, Ge, Sn, forma cenușie și o parte a combinațiilor lor, ca: SiC, AlN, B₄C, diamantul, precum și ZnS, ZnO, CdS, HgS etc.).

— *Rețeaua moleculară* (fig. 65) în care nodurile rețelei sînt ocupate de molecule, polare sau nepolare, unite între ele prin forțe van der Waals, atomii din moleculă fiind legați covalent.

Caracteristic acestei rețele sînt forțele slabe intermoleculare, de tip van der Waals. Din cauza aceasta, cristalele de acest tip au: puncte de topire scăzute, conductibilitate electrică mică, duritate mică și sînt solubile în solvenți. Ca exemple de acest fel sînt combinațiile polare: H₂O, PCl₃, HCl, NH₃ etc., iar nepolare: O₂, S₈, I₂, Cl₂, N₂, CO₂.

— *Structura ionică* (fig. 66) caracterizată prin faptul că în punctele rețelei se găsesc ioni pozitivi și negativi și nu atomi sau molecule. Această rețea găsește stabilitate prin faptul că forțele de atracție dintre ioni sînt coulombiene, un ion atrăgînd la distanțe egale ioni de sens contrar, care la rîndul lor atrag alți ioni, încît avem de-a face și aici cu molecule gigantice.

Forțele coulombiene sînt mai mari ca cele van der Waals, fără a atinge valoarea celor covalente.

Substanțele din această grupă au temperaturi de topire înalte, duritate mai mare ca la rețelele moleculare, conductibilitate electrică a topiturii mare, sînt dure, casante, mai ușor solubile în solvenți polari decît în solvenți

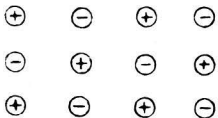


Fig. 66. Rețea ionică.

nepolari. Exemple de cristale cu structura ionică sînt: NaCl , KBr , CaF_2 , BaO , MgO , CsCl etc.

— *Structura metalică* (fig. 67), după cum indică și numele, se întîlnește la metale și va fi discutată mai amplu la alt capitol.

După concepțiile moderne, această structură se caracterizează prin existența în nodurile rețelei de atomi și ioni pozitivi, între care circulă un număr de electroni rezultați prin plecarea din atomii metalului cînd aceștia se transformă în ioni pozitivi. Deoarece atomii unui metal sînt identici, toți atomii au posibilitatea de a ioniza în aceeași măsură.

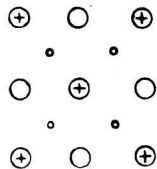


Fig. 67. Structura metalică.

Ca urmare a acestui fapt, trecerea unui electron de la atomul neutru la cel ionizat se face fără consum de energie, încît se realizează, continuu, un schimb de electroni. La un moment dat se vor găsi, întotdeauna, electroni liberi, care nu aparțin nici unui atom.

Nici în acest caz nu există legături preferențiale, încît cristalul ne apare ca o moleculă gigantică. Forțele de legătură în această rețea sînt coulombiene, dar în oarecare măsură și atomice, rețeaua fiind de un tip special.

Existența electronilor liberi determină proprietățile generale ale metalelor, ca: opacitatea, luciul metalic, culoarea cenușie, conductibilitatea electrică și termică, deformabilitățile mecanice (laminarea), posibilitățile de aliere (cu modificările respective ale celorlalte proprietăți).

Faptul că toate metalele au electroni liberi, face ca ele să aibă proprietăți comune. Concentrația acestor electroni imprimă însă particularitățile fiecărui metal, deoarece ea variază la diferitele metale.

Pe de altă parte se manifestă și proprietățile specifice ale atomilor neutri și ale ionilor pozitivi, astfel că fiecare metal are proprietăți caracteristice, care-l deosebesc de alt metal. De exemplu Na se topește la $97^{\circ},8$, Ca la 845°C .

În privința structurii lor, rețelele pot fi foarte variate, iar cea mai mică parte, în care se regăsesc toate caracteristicile structurii ei, poartă denumirea de celulă elementară. Forma exterioară a unui cristal nu este neapărat identică cu forma celei elementare, aceasta putînd fi apreciată după natura datelor cristalografice.

Cea mai simplă structură o au rețelele cristalelor din sistemul cubic, celula elementară reprezentînd un cub. Clorura de cesiu are ca celulă elementară tot un cub, dar ionii respectivi nu ocupă numai vîrfurile cubului, ci și mijlocul acestuia, dînd o rețea de tip cubic centrat (fig. 68, *a*).

Se vede din figură că fiecare ion Cl^- este înconjurat de 8 ioni de Cs^+ , care la rîndul său e înconjurat de 8 ioni de Cl^- , astfel că fiecare ion Cl^- este colțul a opt cuburi identice în centrul cărora se găsește un ion de Cs^+ .

Ne mai putem imagina această rețea ca fiind formată din două rețele cubice simple, care intră una în alta, astfel încît colțul cubului al uneia este așezat în centrul cubului celeilalte (fig. 68, *b*).

Rețeaua cubică centrată se întîlnește la: metalele alcaline: V , Mo , W etc.

O mărime importantă este constanta rețelei notată cu d și este distanța minimă dintre centrele a două particule vecine în celula elementară. Latura

cubului se notează cu a . În cazul CsCl, $d = \frac{1}{2} a \sqrt{3}$ (formula $1/2$ din diagonală cubului) și este egală cu 3,56 Å.

Alt tip de rețea este tipul cubic cu față centrată, la care gradul de umplere a spațiului este și mai mare, avînd cifra de coordinație 12, așa cum este la:

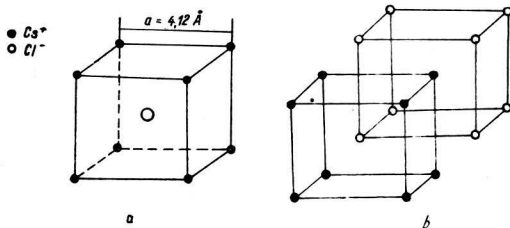


Fig. 68. Structura clorurii de cesiu (a) și (b).

diamant, Si, Ge, Sn, ZnS etc. Un aranjament, tot atît de compact este și în rețeaua hexagonală compactă, unde numărul de coordinație este tot 12. În această rețea cristalizează Zn, Be, Al, Cd etc.

În cazul clorurii de sodiu, tipul rețelei este de cub cu fețe centrate (fig. 69), dar aici există o întrepătrundere cu o altă rețea similară, astfel încît fiecare

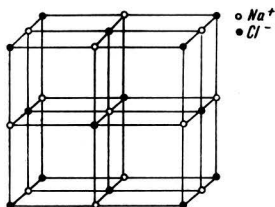


Fig. 69. Structura clorurii de sodiu.

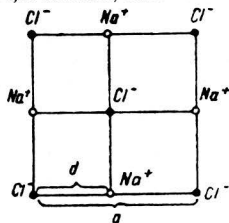


Fig. 70. Distanța celulei elementare și constanta rețelei, la clorura de sodiu.

ion Cl^- este înconjurat la distanță egală de 6 ioni Na^+ și invers. În acest tip cristalizează metalele alcalino-pămîntoase, Al, Cu, Ag, Ni, Pt, NaBr, KBr, KI, RbCl etc.

Așa cum apare în figură, rețeaua dă impresia că ionii s-ar găsi la distanțe mari unii de alții. În realitate, însă, ei se găsesc la distanțele la care forțele de atracție și repulsie dintre ei se echilibrează, astfel că pot fi considerați ca sfere care în rețeaua cristalină sînt tangente la suprafața lor.

La NaCl distanța celulei elementare $a = 5,628 \text{ \AA}$, iar constanta rețelei $d = \frac{a}{2} = 2,814 \text{ \AA}$ (fig. 70).

8. Determinarea razelor atomilor și ionilor

Studiul roentgenografic al structurii rețelelor cristaline dă posibilitatea să se stabilească raza ionică sau atomică a elementelor. În acest scop, ionii, respectiv atomii, se consideră ca sfere aranjate tangent la suprafață în cristal (sînt în atingere în rețea).

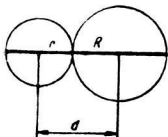


Fig. 71. Particule aflate în contact într-un cristal.

În cazul cristalelor formate din atomi identici, raza atomului va fi evident jumătate din distanță. În cazul rețelei sodiului metalic, $d = 3,72 \text{ \AA}$, deci $r = \frac{d}{2} = 1,86 \text{ \AA}$.

Raza se mai poate găsi și astfel: greutatea specifică γ a Na = 0,97; greutatea atomică $A = 23$. Volumul unui atom gram $V = A/\gamma = 23/0,97 = 23,71 \text{ cm}^3$. Se știe conform numărului lui Avogadro, că într-un atom-gram sînt $6,02 \times 10^{23}$ atomi. Volumul unui atom va fi

$$v = \frac{23,71}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,94 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Admițînd că celula elementară este un cub, extrăgînd rădăcina cubică se găsește latura cubului a , care este egală aproximativ cu distanța dintre doi atomi învecinați.

$$a = \sqrt[3]{39,4 \times 10^{-24}} = 3,4 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3,4 \text{ \AA}.$$

sau $r = \frac{3,4}{2} = 1,7 \text{ \AA}$ față de $1,86 \text{ \AA}$, cît s-a stabilit roentgenografic.

Determinarea razelor ionice se face mai greu, căci nu există rețele formate din ioni identici (rețelele metalice sînt formate din ioni identici, dar aceștia sînt legați prin legături metalice).

În acest caz, trebuie să se cunoască raza unui ion, și cunoscînd pe d să se poată găsi raza celuilalt, $r = d - R$ și apoi cu aceștia la alți compuși ionici (fig. 71).

În felul acesta, ținînd cont de razele ionice sau atomice, se poate imagina aranjarea mai reală în rețea, a ionilor sau atomilor.

În cazul NaCl (fig. 72), care cristalizează cubic cu fețe centrate, putem considera rețeaua ca fiind întrepătrunsă de ionul Cl^- și ionul Na^+ , în care cifra de coordinație este 6.

Constanta rețelei măsurată prin raze X,

$$d = 5,628 \text{ \AA}$$

$$\text{Na} \quad \text{Cl},$$

$$\text{iar } r_a \quad 1,86 \text{ \AA} \quad 0,99 \text{ \AA}$$

$$r_i \quad 0,98 \text{ \AA} \quad 1,86 \text{ \AA}$$

$$d = 2 r_i \text{ Na}^+ + 2 r_i \text{ Cl}^-$$

$$d = 2 \times 0,98 + 2 \times 1,86 = 5,68 \text{ \AA}.$$

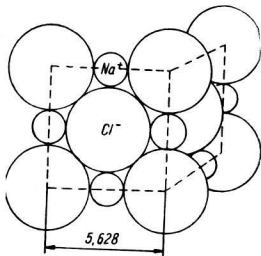


Fig. 72. Aranjarea în rețeaua clorurii de sodiu, a ionilor de sodiu și clor.

La sodiu, care are electronii repartizați $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, prin plecarea electronului exterior, raza ionului ce se formează se reduce aproximativ la jumătate. Aceasta rezultă prin anularea unei orbite și prin atracția mai puternică pe care o exercită același număr de sarcini pozitive din nucleu asupra unui număr mai mic cu unu de electroni rămași.

La clor, care are repartizarea electronilor în $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, prin captarea unui electron, nivelul M devine cu 8 electroni, ca gazul inert Ar , care îl urmează în sistemul periodic. Nivelul respectiv se umflă, căci vine încă o sarcină negativă respinsă de electroni, iar pe de altă parte nucleul care are în minus o sarcină pozitivă față de numărul electronilor va exercita o forță de atracție mai mică asupra învelișurilor electronice.

Dimensiunile relative ale ionilor dictează structura rețelelor lor. Astfel $CsCl$ are altă rețea decât $NaCl$, căci raza ionică a Cs^+ este mai mare, $r_i = 1,65 \text{ \AA}$, decât cea a Na^+ $r_i = 0,98$, și deci în jurul cesiului vor încăpea mai mulți ioni de Cl^- , decât în jurul sodiului.

Cifra de coordinație este în cazul $CsCl$ de 8, iar în cazul $NaCl$ de 6. Numărul de ioni negativi, care înconjură fiecare ion pozitiv, se numește cifră de coordinație. Cifrele de coordinație caracteristice sînt: 2, 3, 4, 6, 8, 12 și numai foarte rar altele.

Cu cît raportul între razele ionice se apropie de unitate, cu atît cifra de coordinație este mai mare. Se dă mai jos un scurt tablou pentru exemplificare.

R_i/R_i'	Cifra de coordinație
$0,15 \div 0,23$	3
$0,23 \div 0,41$	4
$0,41 \div 0,73$	6
$0,73 \div 1$	8
1	12

Pe baza acestora se poate explica izomorfismul, care este proprietatea unor substanțe analoge chimic de a cristaliza în aceeași formă a aceluiași sistem. Pentru ca izomorfia să fie o caracteristică netă a substanțelor respective, trebuie să existe posibilitatea de a da cristale mixte; izomorfismul poate fi și parțial, cu posibilități de înlocuire pînă la anumite procente. Între clasele izomorfe dăm alături: sulfați dubli de Me^I , $Me^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, în care moleculele de apă înconjură Me^I și Me^{III} cu cîte 6 molecule de apă. Pot fi metale monovalente: K , Rb , NH_4 , ioni trivalenți: Al , Cr , Fe^{III} . Apoi clasa vitriolilor: $Me^{II} SO_4 \cdot 7H_2O$, în care: Me^{II} poate fi Mg , Zn , Ni etc.

Izomorfismul se datorește substituirii reciproce a unor ioni sau atomi în rețeaua cristalină, cu condiția ca dimensiunile și sarcinile lor să fie aproximativ egale.

Așa, de exemplu, ClK și BrK sînt izomorfe, căci au razele ionilor de Cl^- și Br^- de $1,86 \text{ \AA}$, respectiv $1,96 \text{ \AA}$, pe cîtă vreme $NaCl$ și KCl , care au razele ionilor de Na^+ și K^+ de $0,98 \text{ \AA}$ respectiv $1,33 \text{ \AA}$, nu pot fi izomorfe, valorile lor fiind prea depărtate.

Polimorfismul este proprietatea aceleiași substanțe de a cristaliza în forme diferite, în funcție de condițiile de obținere a cristalului. Fiecare din aceste forme însă este stabilă în anumite condiții de temperatură și presiune.

Așa, de exemplu, sulful cristalizează din topituri în sistemul monoclinic, formă stabilă de la 119° pînă la 96° , cînd se schimbă brusc aranjamentul moleculelor de S, cu degajare de căldură și se transformă în S rombic. Peste 96° , sulful trece din nou în forma monoclinică. Schimbările acestea, legate de o anumită temperatură, sînt enantiomorfe. În cazul S, enantiomorfismul are loc în ambele sensuri după condiții. Sînt alte substanțe care cristalizează în sisteme diferite și după condiții se obțin în anumit sistem, iar la răcire dau o rețea mai stabilă, care încălzită nu mai revine la forma inițială. Schimbarea aceasta a fost tot enantiomorfă, dar monotropă, adică într-un singur sens, forma mai puțin stabilă, labilă, sau metastabilă cum i se mai spune, trecînd într-o formă mai stabilă.

Ca CO_3 cristalizează în două forme, în sistem hexagonal, calcita, și în sistem rombic, aragonita. Este deci o substanță dimorfă, iar calcita este și izomorfă cu carbonații metalelor bivalente.

Bioxidul de titan cristalizează în trei forme, ca: rutil, anatas și brookit.

S-a văzut că forma cristalină este determinată de raportul razei cationului, față de cea a anionului; în cazul rețelelor ionice, la substanțele care își schimbă forma prin ridicarea temperaturii nu mai poate fi vorba de schimbarea acestui raport prea mult cu temperatura și se pare că este vorba de o schimbare a polarizației ionilor.

Capitolul X

NUCLEUL ATOMIC

1. Caracteristicile particulelor radioactive

După cum s-a mai spus, reacțiile chimice sînt legate de transformări ale straturilor periferice de electroni. Structura acestor straturi este reprezentată satisfăcător de modelul atomic al lui Bohr și de mecanica cuantică.

Conform acestor concepții și a experiențelor dobîndite prin diverse mijloace, nucleul are un diametru extrem de mic, cam $1/10\,000$ din diametrul atomului întreg. Cu toate acestea, nucleul înglobează în sine aproape întreaga masă a atomului și în întregime sarcina pozitivă a atomului. Sarcinile pozitive ale nucleelor sînt multipli de numere întregi ale sarcinilor elementare, pe cîtă vreme greutatea atomice sînt numere fracționare, neexplicabile la prima vedere.

Calea studierii nucleului atomic a fost găsită o dată cu descoperirea radioactivității și străbătută în ritm rapid pînă în zilele noastre. Deși metodele

de cercetare a fenomenelor nucleare sînt mai apropiate de fizică decît de chimie, totuși, numai după cunoașterea mai exactă a nucleului, noțiunea de greutate atomică a primit un înțeles mai exact, noțiunea de element chimic a fost revizuită, iar legea conservării masei, îngrădită. Atomul nu mai poate fi socotit indivizibil, transmutația elementelor devine o realitate, ba chiar se creează noi elemente care nu există în natură. Iată de ce se impune și o scurtă incursiune în nucleul atomic.

Pentru înțelegerea nucleului, trebuie studiată radioactivitatea. S-a arătat, în alt loc, istoricul radioactivității, ca și radiațiile emise de elementele radioactive.

Cauza radioactivității este contradicția internă ce se naște în nucleu, contradicție ce este cu atît mai mare, cu cît atomul este mai greu; din acest motiv elementele radioactive naturale sînt de obicei elemente grele.

Elementele radioactive emit particule α , β și γ , însoțite de o degajare de căldură. Căldura, energia degajată este enormă, în comparație cu degajările de căldură rezultate în urma reacțiilor chimice. Așa, de exemplu, 1 g radiu dă 140 cal/h. Aceasta face ca elementul radiu, închis într-un tub de sticlă, să ridice cu 3—4° temperatura din tub față de cea ambiantă, 1 tonă de pămînt primește cam 8 cal anual, ceea ce reprezintă aproximativ $\frac{3}{4}$ din căldura proprie a pămîntului, pe care acesta o pierde în spațiul cosmic. Presupusa răcire a pămîntului este, astfel, frînată de elementele radioactive.

Metodele de decelare ale radiațiilor sînt multiple. Deoarece radiațiile elementelor radioactive impresionează placa fotografică, ele pot fi recunoscute în acest fel. Ele mai pot fi decelate și cu ajutorul spintariscopului, un ecran care conține substanțe fluorescente (ZnS, calcita, fluorina etc.) și care în locul unde este lovit de particule încărcate electric produce o mică luminozitate sau scînteie.

Metode precise de determinare a radiațiilor sînt acelea care se bazează pe însușirea acestora de a ioniza gazele prin care trec. Deosebit de sensibile au devenit aceste metode, atunci cînd s-a putut pune în evidență o singură particulă α , β sau cuantă γ . Astfel, contorul Geiger-Müller, un cilindru prevăzut cu o deschizătură ce permite intrarea particulelor studiate, decelează o singură particulă. I se aplică o diferență de potențial ceva mai mică decît cea necesară pentru a da o scînteie, încît numai la trecerea unei particule, gazul pe care îl conține se va ioniza și se va produce o scînteie electrică. Printr-un montaj special se amplifică și se înregistrează în scurt timp (10^{-2} s) descărcarea și se poate începe decelarea unei particule noi. Alt procedeu este acela al camerei de ceață a lui Wilson. Vaporii de apă suprasaturați din cameră se condensează în jurul ionilor gazoși formați prin trecerea unei particule, iar dîra de ceață poate fi fotografiată, drumul particulei devenind astfel vizibil.

Aceste aparate au fost studiate mai detaliat la capitolul „Radioactivitate”.

Particulele emanate, după cum s-a specificat, ionizează aerul; puterea ionizantă este diferită, căci și energia particulelor diferă. Admițînd puterea ionizantă egală cu 1 pentru particulele γ , particulele β au putere de ionizare

de 100 ori mai mare, iar cele α de 10 000 ori. Penetrabilitatea prin diferite materiale pe care le străbat crește însă spre particulele γ , la care este maximă:

	puterea ionizantă	
	→	
γ	β	α
1	100	10 000
	← penetrabilitate	

Să ne oprim puțin asupra razelor α , β și γ emise de atomii radioactivi.

Razele α sînt atomi de heliu, cărora le lipsesc cei 2 electroni, deci sînt nuclee de heliu. Viteza acestor particule este foarte mare, aproximativ $1/20$ pînă la $1/10$ (14—30 000 km/sec) din viteza luminii. Prin deviația pe care o suferă particulele α în cîmp electric sau magnetic s-a dovedit existența lor și s-a putut stabili mărimea lor.

Ca și în cazul electronului și la particulele α se poate stabili raportul e/m folosind aceeași metodă.

Evidentă este experiența făcută de Rutherford și Soddy (1902), care, trecînd raze α printr-un vas de sticlă vidat și prevăzut cu doi electrozi, au constatat prezența gazului heliu prin spectrul său caracteristic. Numărul particulelor α obținute la transformările radioactive este uriaș. Așa, de exemplu, 1 g Ra emite 37 miliarde particule α pe secundă, deși se descompune numai 1 atom la fiecare 72 miliarde atomi de radium existenți.

Energia cinetică a acestor particule este de 10 milioane de ori mai mare decît cea a unui gaz, în condiții normale și ea ar corespunde la o temperatură de 66 miliarde grade. Este normal, ca la asemenea energii, temperatura să nu influențeze cu nimic procesul. Ca unitate de măsură în fizica atomică și nucleară se utilizează electronvoltul sau mega-electron-voltul (care este de 1 milion de ori mai mare — MeV). Energia particulelor α , măsurată pe această unitate, este de ordinul $4,2 \div 8,8$ MeV, depinde de viteza cu care sînt animate particulele.

Comparînd această energie cu energiile chimice ce intervin în mod obișnuit este de aproximativ 1 milion de ori mai mare (1 mol particule α de 4,2 MeV va avea o energie de $9,6 \times 10^7$ kcal/mol, în timp ce energia chimică este de ordinul zecilor de kcal/mol).

Cărbunele este socotit un combustibil cu o putere calorică destul de mare: comparîndu-l însă cu substanțele radioactive, căldura degajată este infimă. Așa, de exemplu, 1 g Ra dezintegrat total dă $3,7 \cdot 10^6$ kcal adică de 500 000 de ori mai mult ca prin arderea 1 g de cărbune, sau este egală cu căldura dată prin ardere a 0,5 tone de cărbune.

Deși razele α sînt animate de energii mari, ele nu pătrund adînc în materie și sînt oprite chiar și de o foaie de hîrtie. Penetrabilitatea lor este mai mare însă în gaze și în aer. Se indică de obicei pătrunderea razelor în aer, în condiții determinate de temperatură și presiune (15° , 760 mm Hg), iar distanța măsurată în centimetri, denumită parcurs, este caracteristică pentru fiecare substanță radioactivă. Drumul parcurs de razele α este de $2,5 \div 8,5$ cm.

Particulele α provin din nuclee de atomi, căci numai acestea au sarcini pozitive și sînt, după cum s-a spus, nuclee de heliu. Captînd doi electroni de

la atomii înconjurători, ele devin atomi de heliu, obișnuiți. Astfel 1 g Ra dă anual $0,16 \text{ cm}^3$ He. Așa se explică prezența heliului în rocile radioactive.

Ionizînd gazul pe care îl au la îndemînă, particulele pierd din energia lor cinetică cu atît mai mult cu cît numărul ionilor formați este mai mare și proporțional cu pierderea energiei cinetice se va micșora și parcursul lor. O particulă α de 3 Me V are un parcurs de 1,7 cm și dă 4 000 perechi de ioni gazoși pe fiecare mm străbătut.

Razele β sînt electroni emiși de nucleu; sînt deci de aceeași natură cu razele catodice. Viteza lor este foarte mare ajungînd pînă la 0,99 din viteza luminii. În cîmp electric și magnetic suferă o deviere inversă razelor α , și, deși au o iuțeală foarte mare, din cauza masei lor mici, deviațiile sînt mai mari decît ale particulelor α . Particulele β ionizează slab gazele prin care trec; de aceea au un parcurs mult mai mare. O particulă de 3 Me V cu o viteză apropiată de cea a luminii nu produce decît 4 perechi de ioni pe mm și are un parcurs de 13 m.

O particulă β de 0,5 Me V are un parcurs de 1 m. Razele β străbat și prin foi metalice, așa de exemplu, străbat prin foi de aluminiu de 1 mm grosime.

Energia lor este diferită putînd varia de la 0 și pînă la cîtiva Me V. Avînd viteze diferite, lungimi de drum diferite, precum și schimbări de direcție, parcursul razelor β nu este atît de semnificativ ca al razelor α . În afară de razele β de origine nucleară, se mai pot obține și raze β secundare provenite din învelișurile atomilor înconjurători.

Razele γ sînt de aceeași natură cu razele X, dar sînt mai dure. Au viteze egale cu cea a luminii, nu sînt deviate în cîmp magnetic și electric și pot difracta și interfera întocmai ca razele X. Unele elemente radioactive emit raze γ cu lungimi de undă de mărimea lungimii razelor X, de exemplu, razele emise de RdAc au lungimea de undă de 3,9 Å. Energia fotonului respectiv este de 0,032 Me V. În general, însă, razele γ obținute sînt cu lungimi de undă mult mai mici, așa razele γ produse de RaC au o lungime de 0,056 Å și corespund la o energie a fotonului de 2,2 Me V.

Razele γ , care sînt de natură electromagnetică, ionizează diferit gazul din mediul înconjurător, decît razele α și β . Fotonul respectiv nu-și pierde energia sa decît în momentul în care este absorbit de un atom, dînd naștere la un fotoelectron de viteză foarte mare. În acel moment, fotonul cedează întreaga energie fotoelectronului.

Pînă la absorbție, puterea lor de pătrundere este mult mai mare decît a razelor α și γ , putînd să străbată plăci de plumb de cîtiva centimetri grosime.

Radiațiile substanțelor radioactive au o energie extrem de mare; din cauza aceasta provoacă o serie de reacții chimice, ca: oxidarea manganului, fierului; transformarea parțială a oxigenului în ozon; descompunerea vaporilor de apă; distrugerea substanțelor organice etc. Deoarece atacă țesuturile vii, manipularea substanțelor radioactive cere multă precauție. Această acțiune a razelor emise se folosește la tratarea cancerului, deoarece celulele crescute anormal, datorită acestei boli, sînt mai sensibile față de radiații, decît celulele organismului și pot fi, deci, distruse.

Transformările radioactive, care au loc cu degajare de căldură colosală, păreau la un moment dat că vin în contradicție cu legea conservării energiei.

S-a văzut, apoi, că, o dată cu emiterea radiațiilor, atomii elementului respectiv se schimbă. Radiul se transformă într-un gaz numit la început *emanație*, iar mai târziu *radon*, care este la rîndul său radioactiv, chiar mult mai radioactiv decît radiul. Închis într-un tub prevăzut cu doi electrozi și ținut mai mult timp, spectrul său caracteristic dispare, deoarece radonul s-a transformat în heliu. Concomitent pe pereți se așază un depozit invizibil de elemente noi denumite: radiu A, radiu B, pînă la radiu G. Cantitățile obținute sînt extrem de mici, singur radiul F s-a putut măsura. Proprietățile celorlalte elemente s-au putut însă determina printr-o metodă des întrebuințată în radioactivitate. Elementului radioactiv imponderabil, i se adaugă cantități mai mari dintr-un element asemănător elementului radioactiv respectiv. Se precipită apoi elementul adăugat cu unul din reactivii săi, iar în cazul cînd cele două elemente sînt foarte apropiate, precipitatul va include în el și elementul radioactiv recunoscut prin radioactivitatea sa, în caz contrar, elementul radioactiv rămîne în soluție. Astfel, radiul B și D precipită o dată cu Pb prin adăugare de H_2S sau H_2SO_4 .

Descoperirea poloniului (radiul F), precum și faptul că minereurile de uraniu sînt întotdeauna însoțite de Pb, lasă să se întrezărească că există o legătură care să explice prezența împreună a U, Ra, Rn, Po și Pb. Toate aceste elemente sînt termenii unei serii radioactive $U \rightarrow Pb$. Asemenea serii radioactive naturale au și elementele Ac și Th. Elementul ultim rezultat al seriilor radioactive este Pb stabil de diferiți izotopi.

2. Viteza transformărilor radioactive

S-a văzut că elementele radioactive se transformă prin emisie de radiații, în elemente noi. Viteza acestor transformări poate fi bine apreciată prin timpul de înjumătățire sau perioada T, care este timpul necesar să scadă la jumătate cantitatea elementului radioactiv considerat.

Timpul de înjumătățire este extrem de diferit, la diversele elemente radioactive. Radiul are $T = 1590$ ani, Th C' are $T = 10^{-9}$ sec, iar Th are $T = 1,34 \times 10^{10}$ ani. Bineînțeles, cu cît timpul de înjumătățire este mai scurt, cu atît și puterea de pătrundere a particulelor emise este mai mare, radiațiile vor fi cu atît mai puternice.

Elementele cu perioade mari de înjumătățire condiționează formarea celorlalte elemente ale seriei radioactive, stabilindu-se astfel un echilibru radioactiv.

Închizînd într-un vas o cantitate determinată de radiu, cantitatea de emanație care rezultă în urma transformării radioactive a radiului va crește mult la început pînă se va stabili un echilibru la care cantitatea de emanație formată este egală cu cea care se descompune. Scoțînd din vas emanația, va avea loc la început tot așa o creștere intensă de emanație, stabilindu-se apoi un nou echilibru radioactiv. Cantitățile reciproce din fiecare element radioactiv sînt condiționate de succesiunea de descompunere și de perioada de înjumătățire.

În exemplul de mai sus, acest raport este de $1600 \text{ ani} / 3,85 \text{ zile} = 166 \text{ 000}$. La 166 000 atomi de radiu deci, se va găsi la echilibru numai 1 atom de ema-

nație. În felul acesta se poate determina raportul și dintre alte elemente radioactive.

Deoarece radiul, după o perioadă aproximativă, de exemplu de $10 T = 16\,000$, ar fi trebuit să dispară, ceea ce practic este contestat, trebuie să se admită că și el ia naștere din alt element radioactiv prin dezintegrare. El provine din uraniu și acest lucru este dovedit, căci, în realitate, în natură el însoțește toate minereurile de uraniu. Raportul dintre uraniu și radiu este de 3 milioane atomi de uraniu la un atom de radiu, ceea ce rezultă din timpul lor de înjumătățire: $\frac{4,5 \cdot 10^9 \text{ ani}}{1580 \text{ ani}}$. Nu există nici o șansă de a găsi un minereu

de uraniu mai bogat în radiu decât acela corespunzător echilibrului. Acest echilibru U/Ra se stabilește în aproximativ 15 milioane de ani, după calcul, realmente însă minereurile de uraniu sînt mult mai vechi.

Poloniu are un timp de înjumătățire $T = 140$ zile. Raportul Po/Ra este de circa $1/5\,000$, de aceea în pehblendă, Po se găsește în cantitate foarte mică și nu a putut fi separat în cantități de ordinul miimilor de miligram. Pentru a obține 1g Po ar trebui să se prelucereze 3 600 tone de pehblendă cu un conținut de 1,4g Ra la tonă.

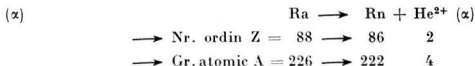
Viața elementelor radioactive are o valoare statistică. Unii atomi se descompun imediat după ce se formează, alții au o viață practic infinită. Timpul de înjumătățire se referă la viața medie a unui atom, dar nu se poate ști care e acel atom care are o viață infinită sau care se dezintegrează imediat, întocmai cum o statistică asupra mortalității nu ne poate arăta cînd va muri un individ oarecare. Perioada T indică doar probabilitatea ca o anumită cantitate din atomii considerați să se dezintegreze la un moment dat.

După ce s-a stabilit natura radiațiilor, s-a emis teoria dezintegrării nucleare, conform căreia, particulele animate de viteze mari iau naștere prin descompunerea explozivă sau a dezintegrării unora din atomii substanței radioactive.

Electronii emiși sînt proveniți din nucleu și au diferite lungimi de drum după nivelul energetic la care se formau în nucleu. Atomii noilor elemente, formate prin dezintegrare, pot să piardă sau să cîștige electroni de la straturile exterioare ale atomilor înconjurători, aceasta făcîndu-se cu o energie mult mai mică decât energia rezultată în urma dezintegrării, încît electronii planetari nu joacă nici un rol în procesul dezintegrării.

3. Serii radioactive. Izotopi

Prin emisiune de particule α , elementul care ia naștere va avea masa mai mică cu patru unități, de asemenea va pierde și două sarcini pozitive la nucleu, deci și doi electroni exteriori. Elementul rezultat prin emiterea de particule α se va muta cu două căsuțe mai la stînga în sistemul periodic. Așa:



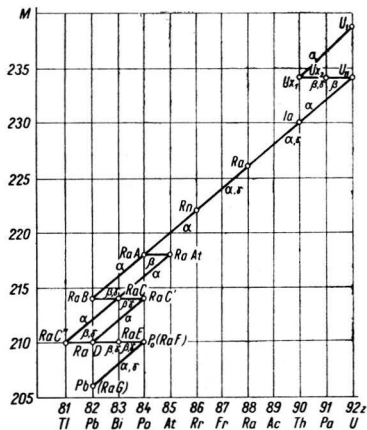


Fig. 73. Seria uraniului.

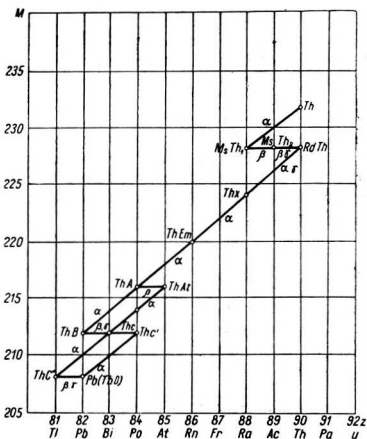
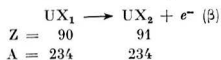


Fig. 74. Seria toriului.

La expulzarea de particule β , masa elementului ce ia naștere rămâne invariabilă (electronii au masă foarte mică), sarcina pozitivă din nucleu crește cu o unitate, iar pe învelișul exterior se asociază un electron. Noul element se va situa cu o căsuță mai la dreapta, în sistemul periodic, față de elementul din care provine:



S-a ajuns la o clasificare a elementelor radioactive, în trei serii. Seria uraniului (fig. 73) obișnuit cu masa 238 și numărul de ordine 92, numit și uraniu I, care se transformă printr-o emisie α în uraniu X_1 , care la rândul său trece prin emisie β în uraniu X_2 etc. pînă cînd, final, se ajunge la Pb stabil care are numărul de ordine 82 și greutatea atomică 206. Elemente mai importante din această serie sînt radiul, element conservabil, datorită perioadei sale de înjumătățire relativ lungă, element important prin marea sa radioactivitate, precum și radonul, interesant prin starea sa de agregare, gazoasă. Altă serie este aceea a toriului ($Z = 90$, $A = 232$) (fig. 74) mai puțin radioactiv decît uraniul. Ca și în seria uraniului, unul din elementele seriei este toronul sau emanația de toriu, iar elementul ultim rezultat este tot Pb ($Z = 82$, $A = 208$). Cea de-a treia serie, seria actiniului (fig. 75), începe cu elementul actinouraniu, izotopul de greutate atomică 235 a uraniului și se termină cu Pb stabil ($Z = 82$, $A = 207$).

La elementele cu numărul de ordine $Z = 83$, RaC, AcC și ThC seriile radioactive suferă o bifurcație, ajungându-se însă tot la produsul D.

Elementele terminale ale seriilor, radiul G, actiniul D și thoriul D, au toate trei numărul de ordine 82 și nu sînt radioactive. Ele nu pot fi separate chimic avînd aceleași proprietăți corespunzătoare plumbului. Greutatea atomică însă a acestor elemente diferă ($A = 206, 207, 208$) de cea a plumbului obișnuit găsit în natură și care are greutatea atomică $A = 207,2$.

Astfel s-a ajuns la concluzia că plumbul obișnuit este un amestec al celor trei specii de plumb rezultate în urma dezintegrărilor radioactive. Această amestecare intimă s-a făcut în perioada cînd materia pămîntului era gazoasă sau lichidă. Pentru a verifica aceste ipoteze s-au făcut analize de Pb din minereurile de uraniu lipsite de thoriu și s-a găsit Pb de $A = 206,1$, iar la analiza minereurilor de thoriu sărace în uraniu, plumbul găsit are greutate atomică $A = 207,9$. Mai tîrziu cu ajutorul spectrografului de masă s-a găsit că plumbul este un amestec de 3 izotopi. Speciile de atomi, care au același număr de ordine, deci ocupă același loc în sistemul periodic, și care au proprietăți chimice și fizice aproape identice, au primit denumirea de izotopi (isos = același, topos = loc). Plumbul are în afara celor trei izotopi menționați încă patru izotopi radioactivi: radiul B, actiniul B, thoriul B și radiul D. Mergînd pe concepția izotopiei, elementele radioactive au putut fi încadrate în locurile goale ale sistemului periodic cuprinse între $Z = 92$ și $Z = 82$, deși cuprind 40 de specii de atomi.

O expulzare α și succesiv 2 β duc la formare de izotopi.

Căsuța din sistemul periodic, care are numărul de ordine $Z = 90$, cuprinde în afară de thoriu și izotopii săi: UX, Io, AcY, RaAc și RaTh.

Ținînd seama de echilibrul radioactiv ce se stabilește între diferiții termeni, precum și de formarea Pb și He în minereurile radioactive, devine posibilă calcularea vârstei rocilor și, implicit, a solidificării scoarței pămîntului.

Se presupune, bineînțeles, că minereul respectiv nu conținea inițial nici plumb, nici heliu și că acestea ar proveni numai din dezintegrări radioactive.

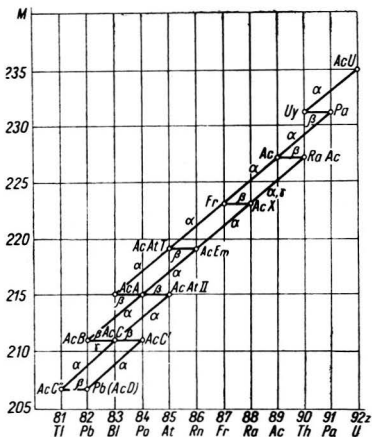


Fig. 75. Seria actinului.

Calculule de acest fel arată că vîrsta rocilor este între 500 milioane și 1,5 miliarde ani, iar vîrsta pămîntului este cam de 4 miliarde ani.

Observînd greutatea atomice ale elementelor radioactive se vede că izotopii seriei radioactive a thoriului au greutatea atomice divizibile cu 4. Seria thoriului se numește ca fiind seria 4 n. Asemănător, izotopii seriei uraniului corespund formulei $4n + 2$, iar cei ai actiniului formulei $4n + 3$. Ar fi natural să se găsească și elementele seriei $4n + 1$ care însă nu au fost găsite în natură, dar au fost sintetizate pe cale artificială. Este seria care începînd cu plutoniul se termină cu bismutul și care include și elementele cu numerele de ordine 85 și 87.

Radioactivitatea naturală este caracteristică pentru elementele grele, totuși, în afara celor trei serii de elemente radioactive, s-a mai constatat o slabă radioactivitate și la elementele K, Rb, Cp și Sm.

Elementele K, Rb și Cp cu numerele de ordine $Z = 19, 37, 71$ emit raze β ; elementul K emite și raze γ , iar Sm cu numărul de ordine $Z = 62$ emite raze α . S-a constatat că numai cîte un izotop al acestor elemente este radioactiv. Așa, izotopul ^{40}K , care reprezintă cam 0,12% din K obișnuit, are o perioadă de înjumătățire $T = 1,9 \times 10^9$ ani, ^{87}Rb are $T = 6,3 \times 10^{10}$ ani, ^{176}Cp are $T = 7 \times 10^{10}$ ani, iar ^{152}Sm are $T = 1,4 \times 10^{11}$ ani.

Rubidiul se transformă în elementul stronțiu, izotopul 87 care a putut fi separat aproape pur. Astăzi se crede că și ^{187}Re prezintă o slabă radioactivitate. Se pare că și elementele neradioactive se descompun încet cam de ordinul de mărime 10^{17} ani. Lent, deci, elementele mor, se transformă în forme structurale simple. Acest proces de descompunere este compensat de procesul invers al formării atomilor în stele.

4. Izotopii elementelor neradioactive

După descoperirea izotopilor plumbului, ca rezultat al dezagregării radioactive, s-a pus întrebarea dacă nu cumva și celelalte elemente neradioactive n-ar fi pleiade de izotopi.

Determinările experimentale arată în adevăr că aproape toate elementele sînt constituite din amestecuri de izotopi.

Nu mai puține dintre acestea sînt compuse din atomi de aceeași masă, sînt elemente unitare, majoritatea fiind amestecuri de izotopi sau elemente mixte. Noțiunea de element chimic se impune să fie revizuită, considerîndu-se în accepțiunea nouă drept element chimic toate speciile de atomi care au același număr de ordine, deci același număr de sarcini pozitive în nucleu, deci și învelișuri electronice identice și în consecință aceleași proprietăți chimice sau fizice. Greutatea atomică își pierde importanța sa fundamentală din definiția sa clasică, ea fiind doar media proporțională a greutateilor izotopilor din care este constituit elementul. Așa, clorul, care are greutatea atomică de 35,453, este un amestec de doi izotopi, unul de masă 35, iar altul 37, care se găsesc în proporția de 3 : 1. La fel, bromul, care are greutate atomică 79,909, este amestec de izotopi cu mase 79 și 81 în proporție de aproximativ 1:1.

Proporția dintre izotopi, în constituirea diferitelor elemente, este riguros respectată.

Așa, de exemplu, în cazul siliciului s-au analizat doisprezece silicați, 6 de origine terestră și 6 din meteoriți pietroși. Diferențele între greutatea siliciului dintre diferitele probe nu au depășit cu 0,001 unități de masă valoarea greutății atomice respective. Compoziția constantă a elementelor mixte se datorește faptului că amestecarea izotopilor s-a făcut înainte de solidificarea scoarței pământului. Izotopi izolați se găsesc foarte rar în natură, în cazul când ei au luat naștere în urma dezintegrărilor radioactive după solidificarea scoarței. În cazul apei, de asemenea, s-a produs o îmbogățire în izotopul greu, cu masa 2, la ghețari, unde proporția între hidrogenul obișnuit și cel greu este de 3500 : 1 și nu de 5500:1, cum este în apa obișnuită. Izotopii se caracterizează printr-un număr de masă A și se însemnează printr-un indice așezat lângă simbol, ^{35}Cl sau ^{37}Cl . Cîteodată se așază și numărul de ordine în fața simbolului $^{35}_{17}\text{Cl}$. Numai izotopul hidrogenului s-a însemnat cu un simbol diferit de al hidrogenului, cu litera D , deoarece aici deosebirea între izotopi sînt mult mai pregnante decît la celelalte elemente, deuteriul avînd masa dublă, diferența de masă în acest caz este mult mai mare decît a izotopilor elementelor grele a căror masă diferă doar cu fracțiuni de unitate.

Studiul asupra identificării și separării izotopilor s-a făcut și se face încă și astăzi cu ajutorul razelor canal. Razele sînt ioni pozitivi care iau naștere prin ciocnirea atomilor sau moleculelor unui gaz dintr-un tub catodic, cu electronii razelor catodice. Razele anodice pornesc de la anod spre catod și sînt deviate de un cîmp electric sau magnetic.

Primul care a semnalat din aceste deviații existența unui izotop al neonului ^{22}Ne alături de neonul obișnuit ^{20}Ne a fost Thomson, în anul 1913. De fapt, din deviație se poate determina sarcina specifică e/m și nu masa ionului m , dar deoarece sarcina ionilor în stare gazoasă este mică, masa ionului poate fi calculată din sarcina specifică. Thomson obține într-un cîmp magnetic și unul electric, orientate perpendicular, arcuri de parabolă pe care sînt plasate particulele,

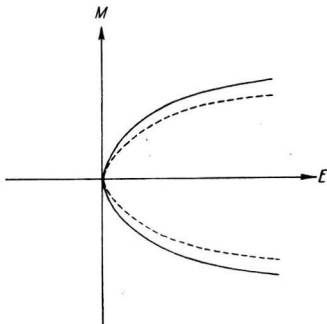


Fig. 76. Deviația razelor anodice sub influența unui cîmp electric și a unui magnetic.

avînd caracteristicile $\frac{e}{m}$ identice, dar de viteze diferite (fig. 76). Inversînd sensurile cîmpurilor se obțin arcuri de parabolă în jos, simetrice cu cele de sus, cum se vede din figură. Diferenții izotopi au aceeași sarcină e , doar masa m diferă și deoarece au aceeași energie cinetică, particulele mai grele vor fi deviate mai puțin decît cele ușoare. Din intensitățile parabolilor se pot

deduce procentele între diferitele particule. Thomson pune prin această metodă primul, în evidență, existența izotopilor într-un element neradioactiv.

Aston, în anul 1919, perfecționează metoda, utilizând spectrograful de masă reprezentat în figura 77, care se bazează pe următorul principiu: ionii pozitivi, formați prin acțiunea descărcărilor electrice într-un tub care conține

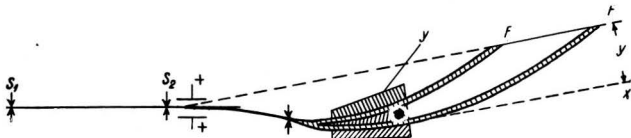


Fig. 77. Schema spectrografului de masă tip Aston.

și substanța de analizat, sînt canalizați prin fantele s_1 și s_2 într-un fascicul de raze paralele, care, puse într-un câmp electric, suferă o deviație cu atît mai mare, cu cît particulele sînt mai ușoare. Dat fiind că ionii iau naștere în diferite porțiuni ale tubului, viteza lor este diferită. Ionii cu aceeași masă, dar de viteze diferite suferă o aceeași deviație în câmp electric.

Trecînd apoi fasciculul într-un câmp magnetic y din nou, particulele mai ușoare sînt mai deviate, însă în sens opus, încît toate particulele de aceeași masă sînt adunate, localizate într-un singur punct. Pe ecranul F așezat în calea razei, apare „spectrul” particulelor care formează razele canal. Înlocuind ecranul cu o placă fotografică și folosind un fascicul de raze anodice destul de îngust, se obține pe placă, corespunzător raportului e/m , cîte o linie subțire, încît imaginea obținută este foarte asemănătoare cu un spectru de linii.

Din cauza acestei asemănări cu spectrul de linii și deoarece se poate determina masa ionică din spectrul sarcinilor specifice, imaginea se numește *spectru de masă*.

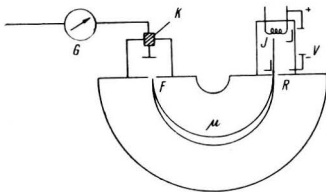
Aston determină că în acest fel multe elemente sînt amestecuri de izotopi. Așa, argonul are doi izotopi: ^{40}Ar 98,5% și ^{36}Ar 1,5%.

Kriptonul (Kr) are 6 izotopi de mase: 79, 80, 82, 83, 84, 86. Staniul, care are greutatea atomică 118,69, are zece izotopi cuprinși între 124÷112.

O metodă mai perfecționată este spectrograful de masă Dempster (fig. 78) care funcționează puțin diferit: ionii care se cercetează în acest caz au aceeași viteză, doar direcția lor diferă puțin.

Fig. 78. Schema spectrografului de masă tip Dempster.

Se pot obține ioni de aceeași viteză, încălzind substanța de cercetat și accelerînd ionii cu ajutorul diferenței de potențial V . Ionii de aceeași viteză trec prin fanta R și ajung într-un câmp magnetic ai cărui poli sînt în formă



de semicerc, iar liniile de forță sînt orientate perpendicular pe planul figurii. Ioni, după ce descriu o traiectorie semicirculară, cei de mase egale se întîlnesc în aceleași puncte pe o placă fotografică sau sînt lăsați să treacă printr-o fantă și sînt captați într-o cameră receptoare K .

Metode perfecționate, bazate pe aceleași principii, s-au dezvoltat mult în timpul din urmă, putîndu-se decela un izotop, chiar numai în proporție de 0,01% dintr-un amestec.

Cu ajutorul acestor metode s-a găsit un al treilea izotop al argonului ^{38}Ar în proporție de 0,06%. Pentru oxigen s-au găsit trei izotopi:

^{16}O , ^{18}O , ^{17}O , a căror frecvență este 3510:5:1.

Deci, geutățile elementelor, dacă se ia $0 = 16$, vor avea o corecție în scara chimică de 1,00027 ori mai mică. Azotul are doi izotopi ^{14}N , ^{15}N în raport de 260:1, carbonul tot doi izotopi ^{12}C , ^{13}C , în raport de 90:1, iar hidrogenul tot doi izotopi ^1H , ^2H în proporție de 5000 : 1.

Din studiile efectuate cu ajutorul spectrografelor de masă s-a constatat că majoritatea elementelor sînt amestecuri de izotopi, astfel că numărul total al izotopilor stabili este de peste 300. Însușind la aceasta și izotopii radioactivi, numărul total al izotopilor trece de 800.

5. Separarea izotopilor

Separarea izotopilor este extrem de migăloasă, datorită proprietăților aproape identice ale acestora. Totuși, datorită metodelor utilizate în timpul din urmă, s-au putut obține mulți izotopi în stare pură sau în concentrație destul de mare.

Se enumeră mai jos cîteva metode de separare a izotopilor.

1) *Distilarea fracționată*. Întocmai cum se stabilește un echilibru între un lichid și vaporii săi, tot așa și în cazul amestecului de două substanțe se stabilește un echilibru în felul următor. Dacă cele două substanțe au tensiuni de vapori diferite, atunci vaporii vor conține mai multă substanță cu tensiune de vapori mai mare, iar lichidul va conține mai multă substanță care are tensiunea de vapori mai mică. Repetînd operația de mai multe ori, prin condensarea vaporilor rezultați se obțin fracțiuni din ce în ce mai bogate în substanță care are tensiune de vapori mai mare.

Acest lucru se face în coloane de distilare, unde cade de sus pe talere un curent de lichid care vine în contact cu vaporii ce urcă în coloană. O parte din vapori, care conțin o cantitate mai mare din substanța care are tensiuni de vapori mai mici, se condensează, iar pe seama căldurii degajate, se vaporizează o parte din lichid, vaporii îmbogățindu-se în produsul mai volatil. În cazul separării izotopilor se lucrează cu aceeași substanță, dar care conține izotopi diferiți. Din cauza punctelor de fierbere apropiate ale substanțelor folosite metoda necesită coloane lungi de distilare, precum și repetate operații de distilare. Prin această metodă s-a putut îmbogăți izotopul greu al hidrogenului de la proporția de 1 : 5000, pînă la proporția de 1 : 20. Tot această metodă s-a folosit la separarea izotopilor neonului ^{20}Ne și ^{22}Ne .

O altă metodă este aceea a centrifugării.

2) *Centrifugarea*. Se introduce într-o centrifugă un amestec de gaze care au greutatea moleculară diferite. Din cauza forței centrifuge, în centrifuga de forma unui cilindru ia naștere o diferență de concentrație între axa și periferia corpului rotit. Moleculele mai grele se adună spre periferie, iar cele mai ușoare spre ax, încît se realizează un curent ascendent spre centru, și unul descendent spre periferie. Viteza curentului și construcția aparatului sînt astfel calculate, încît moleculele au timp să difuzeze de mai multe ori de la periferie spre ax, și invers. În timp ce molecula se găsește la periferie se va deplasa puțin în jos, iar cînd se găsește în centru, se va deplasa puțin în sus. Gazul care iese pe la partea superioară va fi mai bogat în molecule mai ușoare, iar cel care iese pe la partea inferioară va fi mai bogat în molecule mai grele.

Această metodă a fost întrebuințată prin operații repetate, la separarea izotopului ^{235}U , din amestecul de $^{235}\text{UF}_6$ și $^{238}\text{UF}_6$.

3) *Termodifuziunea* constituie o altă posibilitate de separare a izotopilor.

Între două tuburi concentrice se introduce un amestec gazos. Unul din pereții tubului fiind cald, iar celălalt rece, se stabilește o diferență de concentrație, moleculele mai grele trecînd lîngă peretele rece, iar cele ușoare lîngă peretele cald. Se creează, astfel, un curent descendent al gazului mai greu, datorită gravitației și unul ascendent al gazului mai bogat în componența ușoară. Operația este nevoie să se repete de zeci de mii de ori pentru a separa în bune condiții izotopii. În acest fel s-au separat cei doi izotopi ai clorului, din combinațiile acestuia, H^{35}Cl și H^{37}Cl . S-a mers cu puritatea izotopilor pînă la 95%. Această metodă s-a aplicat și la concentrarea izotopului ^{13}C și a compusului $^{235}\text{UF}_6$.

4) *Difuziunea gazelor* este o altă metodă fizică de separare a izotopilor. După cum se știe, viteza de curgere a unui gaz printr-un orificiu îngust este inversă cu rădăcina pătrată a densității sau a greutății sale moleculare.

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$
 Lăsînd să difuzeze printr-un orificiu foarte îngust un amestec de două gaze, dintr-un spațiu cu presiune mare într-un spațiu cu presiune redusă, gazul care difuzează mai bine este acela care are greutatea moleculară mai mică. Practic se întrebuințează, în locul unui singur orificiu, pereți poroși cu mai multe orificii. Metoda a fost folosită cu succes la separarea izotopilor neonului ^{20}Ne și ^{22}Ne , care s-au obținut în stare aproape pură. În mod similar s-a obținut izotopul greu al hidrogenului ^2H , de o puritate perfectă. La separarea izotopului carbonului ^{13}C s-a obținut o îmbogățire în concentrație de la 1,06% pînă la 16% (s-a analizat carbonul din metan). Concentrarea moleculelor ^{14}N — ^{15}N în ^{15}N a mers cu această metodă de la 0,6% pînă la 6%.

Cel mai mult a fost întrebuințată această metodă la separarea pe scară industrială a izotopului uraniului ^{235}U , conținut în proporție de 0,7% în uraniul obișnuit, de izotopul ^{238}U . La această separare au fost necesare peste 4 000 de difuziuni, în care, în medie, o moleculă a difuzat de peste 2 milioane ori. S-au întîmpinat dificultăți tehnice deosebite, din cauza unei suprafețe enorme necesare de pereți poroși și din cauza corosivității hexafluorurii de uraniu asupra materialelor cu care vine în contact.

5) *Separația electromagnetică* este o altă cale de separare. Se utilizează în general spectrograful de masă Dempster, construit însă în așa fel, încît să

fie posibilă manipularea unor cantități mai mari de material. Punînd în locul plăcilor fotografice diferite vase colectoare, se pot obține aproape toți izotopii elementelor stabile. În felul acesta s-au separat izotopii litiului ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ai potasiului ${}^{39}\text{K}$, ${}^{40}\text{K}$, ${}^{41}\text{K}$, ai cuprului ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{65}\text{Cu}$ etc.

6) *Separarea prin schimburi chimice.* Introducînd în soluția de sulfat de amoniu, de exemplu, amoniac gazos, pînă la saturație, se produce un schimb între amoniacul gazos ${}^{15}\text{N}$ H_3 și ionii ${}^{14}\text{N}$ H_4^+ din soluție. Conținutul de ${}^{15}\text{N}$ este la echilibru în fază gazoasă cu 2% mai puțin abundent, decît în fază lichidă. Utilizînd coloane lungi de 10 m, în care lichidul e lăsat să curgă în jos, iar gazul este introdus pe la partea inferioară, s-a putut mări cantitatea de ${}^{15}\text{N}$ H_3 de la proporția inițială de 0,4% la 73%. După cum se vede, însușirile chimice ale izotopilor nu sînt absolut identice, aceste mici deosebiri ale lor garantînd și posibilitatea de separare pe cale chimică.

Metoda se folosește îndeosebi la separarea elementelor mai ușoare (deuteriu, carbon, oxigen etc.). Natural, pentru fiecare în parte trebuie găsită o reacție chimică potrivită separării.

Izotopul greu al hidrogenului. Hidrogenul conține în proporție de 0,02% un izotop cu greutate atomică în raport cu oxigenul $\text{D} = 2,0147$.

Apa obișnuită conține și apă grea D_2O , în proporție mică, ca și HDO . Din cauza deosebirii mari dintre cei doi izotopi, deuteriul se obține cel mai ușor dintre toți izotopii. O metodă comodă de separare este electroliza la o anumită tensiune la care apa grea se electrolizează mult mai încet decît apa obișnuită. În felul acesta s-a obținut dintr-o tonă de apă, aproximativ 10 ml apă grea de puritate 99,99% (v. fig. 90 pag. 213).

Pornind de la D_2 sau D_2O s-au preparat multe substanțe, ca: DCl , D_2SO_4 , ND_3 etc. sau substanțe organice CD_4 , C_6D_6 etc. Proprietățile acestor combinații sînt asemănătoare cu combinațiile hidrogenului ușor, doar vitezele lor de reacție diferă puțin.

Într-un amestec de H_2 și D_2 nu se face nici un schimb pentru a se forma HD , decît în prezența de catalizatori Ni , Pt etc., cînd probabil se pot slăbi legăturile covalente din aceste molecule.

În acizii fosforului (HP O_3) H_2 și (H_2PO_2) H , tratați cu apă grea, se înlocuiește doar H ionizabil nu și cei legați de fosfor. Substituirea hidrogenului de către deuteriu creează posibilitatea lămuririi naturii legăturilor chimice din molecule, precum și a diverselor mecanisme de reacție.

Deoarece moleculele care conțin izotopi rari nu se deosebesc cu nimic în însușirile lor chimice de moleculele care au aceeași structură, dar care conțin izotopi obișnuiți, astăzi se folosesc asemenea izotopi, așa-zisele molecule marcate pentru stabilirea mecanismelor de reacție, a diverselor acțiuni biochimice etc. Așa s-au introdus în molecula acizilor grași, în locul hidrogenului, deuteriu, în molecula aminoacizilor s-a substituit ${}^{14}\text{N}$ prin ${}^{15}\text{N}$ și s-au urmărit în diferite organe și în produșii de excreție, făcînd posibilă o mai bună înțelegere a proceselor biochimice din organism. Această înlocuire prin izotopi mai rari se poate face fără nici un pericol de tulburare în organism, căci practic, moleculele marcate nu se deosebesc de cele obișnuite.

Mai nou, se utilizează în acest scop și unii izotopi radioactivi obținuți prin reacții de transmutație sau de fisiune. În cercetările biochimice,

introducerea izotopilor ^{11}C și ^{14}C au avut o mare importanță în lămurirea anumitor procese. Izotopul ^{32}P a jucat un rol important în lămurirea mecanismului unei reacții enzimatică din organism. Aceste elemente trăsore se pot urmări mai ușor, datorită radioactivității, încât pot fi folosite în concentrații foarte mici.

Importanța izotopilor este deosebit de însemnată. Cu ajutorul izotopilor s-au putut explica inversiunile din sistemul periodic. Așa, de exemplu, argonul trebuie situat înaintea potasiului, deși are greutatea atomică mai mare (greutatea atomică a $\text{Ar} = 39,944$, iar a $\text{K} = 39,096$), căci proporția izotopilor celor două elemente este următoarea:

Ar 40 (99,63%); 38 (0,06%); 36 (0,31%);

K 39 (99,44%); 40 (0,012%); 41 (6,55%).

După cum se vede, izotopul 40 al potasiului constituie doar 0,012%, pe cînd cel al argonului se găsește într-o proporție de 99,63%.

Cu ajutorul spectrografului de masă s-a putut stabili numărul de izotopi pe care îl conține un element, precum și proporția dintre izotopii constituenți, ai elementelor mixte; s-a determinat, cum se mai spune, „abundența” lor.

Se cunosc aproximativ 300 de izotopi stabili, neradioactivi. Dintre cei 50 de izotopi radioactivi, doar 7 au o existență mai lungă și, ca atare, se întîlnesc în natură în cantități mai mari. Există 23 de elemente care au un singur izotop stabil. Acestea sînt următoarele: Be , F , Na , Al , P , Sc , V , Mn , Co , As , Y , Nb , Rh , I , Co , La , Pr , Tb , Ho , Tu , Ta , Au și Bi . Toate aceste elemente, exceptînd Be , au numere de ordine și greutăți atomice impare.

Se observă deci, că elementele cu numere de ordine impare au izotopi mai puțini decît cele cu numere de ordine pare.

Majoritatea elementelor sînt „elemente mixte” sau amestecuri de izotopi.

O dată cu descoperirea izotopilor s-au putut determina exact și greutățile atomice ale elementelor. Oxigenul la care se raportează elementele în metoda chimică de determinare a greutăților atomice s-a dovedit a fi un amestec de trei izotopi. Greutatea atomică medie a oxigenului ar fi 16,0044. În spectrografia de mase se ia ca bază izotopul $^{16}\text{O} = 16,0000$, iar greutățile fizice determinate astfel vor fi cu 1,00027 mai mari decît greutățile atomice chimice.

S-a crezut la început că greutățile atomice ale izotopilor ar fi numere întregi și că abaterile găsite prin metode spectrografice s-ar datora amestecurilor de izotopi. S-a văzut, însă, mai tîrziu, că abaterile de 0,1—2% din masa izotopului au o semnificație fizică, după cum se va vedea mai departe.

6. Dezintegrarea artificială și transmutația elementelor

Existența radioactivității pledează pentru transmutație, iar visul milenar al alchimistilor a putut fi realizat. Pentru a realiza dezintegrarea artificială a elementelor este necesar a interveni cu energii de ordinul energiilor particulelor emise de elementele radioactive, căci după cum s-a văzut, varia-

țiile de temperatură nu au nici o influență asupra dezintegrării radioactive naturale. Numai prin bombardarea nucleelor atomilor cu astfel de particule devine posibilă dezintegrarea lor.

Primul care realizează o dezintegrare artificială este Rutherford, în anul 1919, care lasă să treacă un fascicul de raze α provenite din RaC, prin azot. El observă pe un ecran fosforescent, în afară de scinteierile intense pe care le produc particulele α , și unele mai slabe, produse de particule de o energie mai mică, dar cu un parcurs în aer mai mare (40 cm) decât cel al particulelor α (7 cm). S-a dovedit că aceste particule sînt protoni proveniți din nuclee de azot, prin bombardarea lor cu nuclee de heliu (raze α):



O dată cu protonul ia naștere și izotopul rar al oxigenului ${}^{17}\text{O}$.

Ca în toate reacțiile nucleare, suma numerelor de masă A este constantă; la fel suma sarcinilor nucleare. În reacția de mai jos:

$$14 + 4 = 17 + 1 \text{ pentru } A$$

și

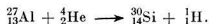
$$7 + 2 = 8 + 1 \text{ pentru } Z.$$

În urma acestei descoperiri, Rutherford și colaboratorii săi încearcă o serie de reacții nucleare, prin bombardarea nucleelor cu particule α . S-au putut bombarda, în felul acesta, elementele mai ușoare, ca: B, F, Mg, Al, P etc. Pentru elementele mai grele, energia particulelor α nu este suficientă pentru a pătrunde în nucleu, din cauza forțelor de respingere prea mari.

Astăzi se produc artificial particule cu energii mult mai mari, prin accelerări.

S-a observat că dezintegrările pot fi grupate în două clase: endoergice și exoergice, similar cu reacțiile chimice care pot fi endoterme sau exoterme.

În cazul celor endoergice, energia necesară este adusă de particula incidentă, în celălalt caz avem o dezintegrare în care particula incidentă servește doar la amorsarea reacției. O reacție endoergică este cea de sus, de bombardare a nucleelor de azot cu particule α . Următoarea reacție este exoergică:



Protonii care iau naștere ar avea un parcurs în aer, după un calcul mecanic, de 28 cm; or, ei ajung la un parcurs de 90 cm. Tot din calcule rezultă că, energia unui proton cu parcurs de 90 cm este cu 40% ori mai mare decât energia unei particule α (care are parcurs de 7 cm).

S-au produs, mai tirziu, dezintegrări prin particule α și în camera de ceață a lui Wilson. Pe fotografiile obținute se observă la un moment dat că, drumul particulei α se bifurcă. Particula α din substanța radioactivă, dacă ciocnește un nucleu, ia naștere o particulă transmutată care urmează un drum mai scurt, căci nucleul este greu, pe fotografie văzîndu-se ca o diră groasă;

protonul fiind mai ușor, pe fotografie va apare o diră mai lungă, dar mai subțire (fig. 79). Din unghiurile formate și din distanțe se pot deduce energiile cu care sînt dotate particulele.

Trebuie sute și mii de fotografii pentru a obține astfel de imagini a unei transmutații, deoarece puține particule se ciocnesc eficace. Thomson arată că

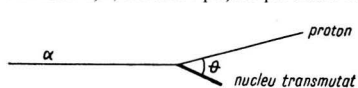


Fig. 79. Traseul particulei transmutate.

șansele de ciocnire sînt foarte rare. Din acest motiv s-a căutat să se întrebuițeze un număr mai mare de particule, dirijate și mai ieftine. Astăzi s-a reușit să se dezintegreze aproape toate nucleele cunoscute.

Legătura între masă și energie. Einstein ajunge, prin teoria relativității din 1905, la relația: $E = mc^2$, în care c = viteza luminii (vezi pag. 34).

Reacțiile nucleare au dat posibilitatea de a se verifica această lege.

Se ia în acest scop reacția de bombardare a litiului cu protoni:



Protonii posedă o energie de 0,3 MeV, iar cele două particule α , rezultate, posedă cîte 8,6 MeV fiecare, adică cu 17,13 MeV mai mult decît protonul incident. În ceea ce privește masele:

$$7,01816 + 1,00813 - 2 \times 4,00386 = 0,01857 \text{ UM}$$

se constată o variație de 0,01857 unități de masă care, potrivit legii echivalenței, este egală cu o variație de energie de:

$$(2,99776 \times 10^{10})^2 \times 0,01857 = 1,668 \times 10^{19} \text{ ergi}.$$

Împărțind cu numărul lui Avogadro $N = 6,023 \times 10^{23}$ se află energia degajată pentru un atom de litiu care este de $2,76 \times 10^{-5}$ ergi. Transformînd această energie în electron-volți, prin împărțire cu $1,6 \times 10^{-12}$ se găsește valoarea $17,25 \times 10^6$ eV, cifră apropiată de energia celor două nuclee de heliu, găsită experimental.

În felul acesta s-au efectuat nenumărate calcule, încît nu mai există astăzi nici o îndoială referitor la valabilitatea legii echivalenței dintre masă și energie. S-a stabilit că, pentru degajarea energiei de 0,93 MeV, corespund 0,001 unități de masă, sau în cifră rotundă, pentru 1 UM corespunde aproximativ 1 miliard eV. Din cele de mai sus rezultă că legea conservării masei are o valabilitate limitată, ea fiind doar un caz particular al legii conservării materiei.

Din cauză că în reacțiile chimice obișnuite sînt afectate energii relativ mici, variațiile de masă sînt extrem de mici și trec neobservate. Să luăm un exemplu în acest sens. La arderea unei molecule-gram de cărbune rezultă 96 000 cal/mol. 1 electron-volt corespunde la 23 000 cal/mol, deci la arderea unui mol de cărbune se degajă 4,1 eV. Variația de masă echivalentă la această energie este de 10^{-9} grame și nu poate fi măsurată experimental.

Dezintegrarea artificială a dus la descoperirea altor particule, nebănuite înainte. Dintre acestea, cele mai importante sînt pozitronul și neutronul.

Pozitronul este electronul pozitiv și a fost descoperit întîmplător de către Anderson (1932). El studiază razele cosmice, care au o putere de pătrundere și o energie foarte mare și care pătrund în camera de ceață a lui Wilson dau naștere unor particule secundare asemănătoare mult electronilor, care se manifestă prin dîre subțiri și discontinue.

Deoarece noile particule nu pot fi determinate direct, căci razele cosmice pot pătrunde în camera de ceață din orice direcție și, avînd viteze foarte mari, nu sînt deviate într-un cîmp magnetic și, deci, nu pot fi studiate, s-a recurs la următorul artificiu. S-a introdus în camera de ceață o placă de plumb, pe care străbătînd-o, particulele se încetinesc și puse în cîmp magnetic sînt deviate mai puternic. Deviația pe care o suferă aceste particule este opusă deviației electronilor, deci ele poartă sarcini pozitive. Tot în camera de ceață s-a observat nașterea a două particule care deviază în același fel în cîmpul magnetic, dar în direcții opuse. Una din particule este electronul, cealaltă nu poate fi decît electron cu sarcină pozitivă, un *pozitron*. S-a stabilit că pozitronii au aceeași masă și proprietăți ca electronii, dar au sarcină de semn contrar.

Pozitronii se întîlnesc extrem de rar și au fost descoperiți destul de tîrziu. Acest lucru se datorește ușurinței cu care se unesc cu electronii, pe care îi găsesc în învelișurile tuturor atomilor. S-a dovedit în mod experimental că din unirea celor două particule e^+ și e^- nu rezultă o particulă materială, ci masa lor se transformă, iar în locul lor apare o radiație, un foton $h\nu$.

Masei electronului de $5,5 \times 10^{-4}$ unități de masă îi corespunde o energie de 0,51 MeV, conform legii echivalenței. Ar fi de așteptat ca radiației rezultate prin împreunarea celor două particule să-i corespundă o energie de 1,02 MeV. Experimental s-a găsit că, atunci cînd unirea celor două particule e^+ și e^- se face în spațiu liber, departe de alte particule, rezultă doi fotoni, fiecare cu o energie de 0,51 MeV. Cînd unirea lor se face în apropierea unui nucleu greu, care absoarbe o foarte mică cantitate din energie, rezultă un singur foton cu o energie de 1,02 MeV.

S-a obținut și fenomenul invers, de formare a unui pozitron și a unui electron dintr-un foton:

$$h\nu \longrightarrow e^+ + e^-.$$

Pentru a avea loc această transformare, este nevoie ca fotonul care dispare să aibă cel puțin energia de 1,02 MeV. Se vede că și în cazul energiei radiante, legea echivalenței dintre masă și energie este respectată, întocmai ca în cazul energiei cinetice descris mai înainte.

Pozitronul poate fi captat și de neutronii nucleului:

$$n + e^+ \longrightarrow p^+, \text{ dînd un proton.}$$

El se mai poate produce și în radioactivitatea artificială, după cum se va vedea mai departe.

Neutronul a fost identificat aproape în același timp cu pozitronul. Prin încercările de dezintegrare artificială a beriliului, borului sau litiului, prin bombardarea cu particule α (emise de poloniu) s-au observat niște particule noi, necunoscute, cu o putere deosebită de pătrundere, mult superioară razelor γ ale elementelor radioactive naturale și care în drumul lor nu ionizează gazele și deci nu pot fi observate în camera de ceață, nelăsând urme.

Reluându-se mai târziu cercetările s-a găsit că noua radiație nu este de natură electromagnetică, ca razele γ , ci este compusă din particule care au greutatea atomică $A = 1$ și numărul de ordine $Z = 0$. Chadwick lămurește fenomenul în anul 1932 și denumește aceste particule, *neutroni*, de simbol ${}^1_0n$.

Cum s-a spus mai sus, iau naștere neutroni, prin bombarea beriliului cu particule α :



Efectuându-se o serie de reacții de acest gen și ținându-se seama de masele diferitelor particule și de energiile degajate, s-a putut determina masa neutronului. Valori precise în acest sens s-au obținut la fotosinteza hidrogenului greu, cu raze γ , emise de ThC'' :



Determinând masa deuteriului și a hidrogenului cu spectrograful de masă, folosind raze γ de o anumită frecvență, convertind energia respectivă în unități de masă, se găsește pentru masa neutronului valoarea de 1,00894.

Masa protonului se găsește scăzând din masa hidrogenului masa unui electron. S-a obținut valoarea de 1,00758 mai mică cu ceva, decât masa neutronului.

Neavînd sarcină electrică, neutronii nu sînt atrași sau respinși de învelișurile electronice ale atomilor, iar ciocnirea cu nucleele se întîmplă foarte rar, din cauza dimensiunilor mici ale acestora, încît ei pot străbate cîțiva centimetri de materie. Celelalte particule, încărcate electric, pierd din energia lor prin ionizarea atomilor prin care trec, pe cîtă vreme neutronii nu cedează energie decât în ciocnirile elastice ce le au cu nucleele și își micșorează ca atare viteza.

Se pot obține neutroni, închizînd într-un tub o substanță radioactivă, generatoare de particule α , cu beriliu sau deuteriu.

Prin descoperirea neutronului s-a elucidat structura nucleului, el fiind format din neutroni și protoni (și nu din electroni și pozitroni).

În dezintegrările folosite pînă acum s-a lucrat cu particule de energie mare, provenite din dezintegrările elementelor radioactive naturale.

Cockcroft și Walton (în 1932) folosesc pentru prima dată la dezintegrare raze canal, lărgind mult orizontul studiului reacțiilor nucleare.

Elementele grele nu au putut fi bombardate cu aceste particule, în general pozitive, deoarece nu au energia suficientă pentru a ajunge în nucleu, fiind puternic respinse de acesta.

S-a încercat o producere artificială de particule și o accelerare a lor. Se produc particule cu energie relativ mică, în mod obișnuit, prin descărcări în gaze rarefiate și apoi se accelerează în aparate numite *ciclotroane* (fig. 80). Aparatul se compune din 2 electrozi semicirculari plasați între polii unui magnet puternic al cărui câmp este perpendicular pe baza lor. Se aplică electrozilor o diferență de potențial, de ordinul zecilor de mii de volți. În centrul aparatului care se vedează se introduc particulele de viteze obișnuite. Particulele sînt atrase de unul dintre electrozi. Străbătînd plăcile acestuia, viteza lor este constantă, iar traiectoria semicirculară, din cauza cîmpului magnetic. Frecvența curentului se alege astfel, ca atunci cînd particula a ajuns la baza electrodului (în centru) să se schimbe sensul curentului, ca ea să treacă accelerat, la celălalt electrod. Pe măsură ce i se mărește viteza, se mărește și raza ei, iar final, părăsește tangențial camera cu ajutorul unui cîmp ajutător.

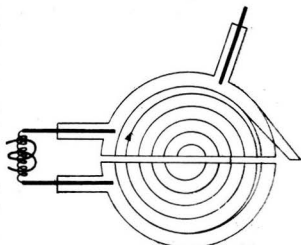
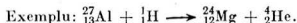


Fig. 80. Schema ciclotronului.

Cu ajutorul acestor metode, 1 l de heliu dă tot atîtea particule α dirijate, cît ar da o tonă de rادیu într-o săptămînă.

Aparatele care permit accelerarea electronilor se numesc *betatroane*. Prin construcția aparatelor de azi, a *sincrofazotroanelor*, s-au putut obține protoni cu o energie de 10 miliarde eV sau 10 BeV (1 miliard eV = 1 BeV).

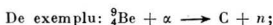
Cu astfel de particule p^+ , α^+ , e^- și n s-au putut dezintegra toate elementele cunoscute.



Chiar radiațiile γ , cînd sînt suficient de dure, pot declanșa astfel de dezintegrări:



Aceste reacții, după cum se vede, sînt surse de neutroni n . Producerea neutronilor se poate face pe diferite căi, după cum s-a mai menționat:

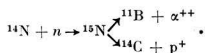


Viteza cu care sînt expulzați neutronii din nucleu ajunge pînă la 50 000 km/s; din cauza aceasta se și numesc — *neutroni rapizi*. Neutronii aceștia sînt frînați de atomi de greutate egală, cum este hidrogenul (se trec

neutronii prin parafină, care este o substanță bogată în hidrogen). Unii dintre ei sînt însă absorbiți, dacă se lovesc prea central: ${}^1_0\text{H} + n \rightarrow {}^2_1\text{D} + \text{h}\nu$. Din acest motiv se preferă ca frînă însuși deuteriul (se trec neutronii prin apa grea). Și carbonul, deși este particulă grea, poate servi ca frînă pentru neutroni. Avantajul la folosirea acestuia este că energia neutronilor la frinare, transformată în căldură, nu acționează asupra grafitului.

Prin metodele de încetinire, final se pot obține neutroni cu cîtiva eV, ceea ce corespunde energiei moleculare în agitația termică din gaze care este de ordinul sutelor de m/s.

Este necesar a se lucra cu neutroni termici sau lenți, cum li se mai spune, deoarece se poate întîmpla ca neutronii rapizi să străbată obstacolul material fără a fi captat de nucleu. După vitezele neutronilor, se pot obține, la bombardarea aceluiași element, produse diferite. Așa, în reacția de mai jos:



Cînd se lucrează cu neutroni lenți se obține numai ${}^{15}_7\text{N}$.

Sînt unele elemente care captează, de preferință, neutroni lenți. Cadmiul metalic fixează cu precădere neutroni lenți de 0,1–1 eV. Din acest motiv, în pilele nucleare se pun bare de cadmiu, care captează neutronii vagabonzi, periculoși. Nucleul de cadmiu fixează cu eficacitate neutroni, dînd un izotop mai greu și emițînd o radiație:

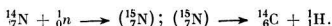


Cu ajutorul neutronilor s-au transmutat și sintetizat elemente necunoscute: elementul 43 Tc, 85 At, 87 Fr, 61 Pm. Toate elementele au putut fi transformate cu ajutorul neutronilor; majoritatea elementelor noi însă sînt produși instabili, care după un timp mai mult sau mai puțin îndelungat, se transformă la rîndul lor.

7. Radioactivitatea artificială

Nucleele atomilor captează particulele care au o energie suficientă și se ciocnesc de ei, transformîndu-se în nuclee compuse sau intermediare, cu un conținut bogat de energie.

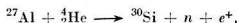
Viața noului nucleu este extrem de scurtă, de: 10^{-20} , 10^{-15} secunde, nucleul pierzînd apoi excesul său de energie într-o nouă reacție nucleară. Astfel, în reacția de mai jos, ${}^{15}_7\text{N}$ este nucleul intermediar:



În unele cazuri, nucleul nou, rezultat prin bombardare, nu se dezintegrează imediat, ci după un timp oarecare, deci după terminarea bombardării

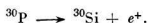
comportându-se ca un element radioactiv natural, numai că radioactivitatea e indusă sau artificială.

Acest fenomen a fost observat pentru prima dată de Irène Curie și Frédéric Joliot, în anul 1934, când au studiat reacția:



în care emisiunea de pozitroni continuă și după încetarea bombardării cu particule.

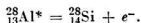
Intermediar se formează un izotop radioactiv al fosforului, radiofosfor, care se dezintegrează cu un timp de înjumătățire de 3,25 minute:



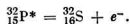
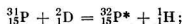
Produsul intermediar se poate identifica și chimic, cu condiția ca reacțiile să se facă repede, în mai puțin de cinci minute.

Unele substanțe radioactive artificiale se dezintegrează emițind raze β , adică electroni. În cazuri rare avem emisiune de particule α , la elementele mai grele, cu masa mai mare de 208. Foarte frecventă este și emisia de $\beta + \gamma$.

Un exemplu de dezintegrare cu emisiune de raze β este următoarea:

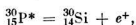
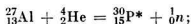


Sau alt exemplu:

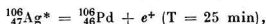
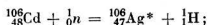


Multe elemente radioactive artificiale se dezintegrează emițind pozitroni fapt ce nu se întâlnește în radioactivitatea naturală. Este vorba în acest caz, de o radioactivitate pozitronică, în urma căreia elementul nou format trece cu o căsuță mai la stînga, în sistemul periodic al elementelor. Emisiunea de pozitroni se produce la izotopii cu exces de protoni nucleari, ducînd la unul din cei 270 izotopi stabili.

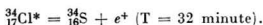
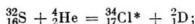
Exemple de acest fel sînt dezintegrările:



reacție ce s-a mai văzut, precum și:

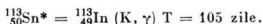
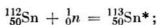


sau reacția:



Captura K. Unele nuclee instabile ale multor izotopi radioactivi, artificiali, din cauza excesului de protoni pe care îi au în nucleu, nu emit prin dezintegrare pozitroni, ci captează electroni. Absorbția se face de pe învelișurile vecine nucleului, deci din stratul *K*, iar locul rămas liber prin plecarea electronului va fi ocupat prin saltul unui electron exterior planetar, ceea ce duce la emisie de raze *X* din seria *K*, care este de fapt singurul lucru ce se poate observa. Prin captarea unui electron, rezultă același lucru ca și la emisia pozitronului. Elementul nou-format va avea numărul de ordine mai mic cu o unitate, deci se va situa cu o căsuță mai la stînga, în sistemul periodic. Acest fenomen a fost observat pentru prima dată la ${}^{67}_{31}\text{Ga}$, care emite razele *X* din seria *K* ale unui izotop al zincului ${}^{67}_{30}\text{Zn}$.

Un exemplu de captură *K* este transmutația:



În timpul ultimei transmutații, nucleul de staniu captează un electron din stratul *K*, cu emisie de raze γ .

S-a observat că există nuclee care au aceeași sarcină *Z* și același număr de masă *A*, și totuși au proprietăți radioactive diferite.

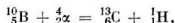
Aceste nuclee se numesc izomere, iar fenomenul se datorește existenței în nucleu a mai multor nivele energetice. Un caz aparte este acela al ${}^{115}_{49}\text{In}$, care devine radioactiv, fiind bombardat cu neutroni, fără captură *K*, iar după 4,1 ore revine la izomerul inițial.

Radioactivitatea artificială s-a găsit pentru o serie de izotopi ai aproape tuturor elementelor și se cifrează astăzi la peste 700.

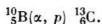
Perioada de înjumătățire a radioelementelor, în general, este scurtă; excepțional se ridică la 1 an sau mai mult. Numărul particulelor care provoacă dezintegrări nucleare este limitat, cunoscîndu-se elemente radioactive prin bombardare cu ioni de heliu (particule α), deuteroni (*d*), protoni (*p*) și neutroni (*n*).

La majoritatea transmutațiilor artificiale iau naștere două nuclee atomice de dimensiuni care diferă foarte mult. Mecanismul, după care ar decurge procesul, ar fi următorul: particula care provoacă transmutația se unește cu nucleul dînd un nucleu intermediar instabil, care se stabilizează prin emiterea unei particule ușoare, ca: neutroni, protoni sau ioni de heliu. Se omite, în general, pentru simplificare, din ecuație nucleul intermediar. Tot pentru simplificare, reacțiile de transmutație se reprezintă prescurtat. Se scrie elementul supus bombardării, iar în paranteză se scrie particula care provoacă

transmutația, apoi cea care rezultă, iar după paranteză se scrie elementul nou format:



iar prescurtat:

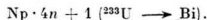


Identificarea produșilor rezultați este destul de dificilă. În acest sens, de un ajutor real este principiul potrivit căruia în timpul transmutațiilor atomice nu poate să dispară nici sarcina electrică, nici masa în cantitate apreciabilă. În felul acesta, suma numerelor de ordine, ca și suma numerelor de masă din partea stângă a ecuațiilor vor fi egale cu suma acestora din dreapta.

În general, în procesul de dezintegrare artificială, elementele ușoare emit pozitroni, iar cele grele emit electroni (raze β) simpli sau însoțiți și de emisie de energie radiantă (raze γ). În afară de tipul acestor reacții nucleare, în care razele γ iau naștere în mod secundar, există reacții când ele joacă un rol primordial. Astfel, în reacțiile de captare ale unor particule, ca neutronii sau protonii, întreaga energie de captare se elimină sub formă de energie electromagnetică. Este posibil și procesul invers de producere a reacțiilor nucleare de către o cuantă (γ, n).

În acest caz, energia fotonilor trebuie să fie cel puțin egală cu energia neutronilor din nucleu.

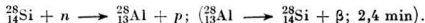
Elementele radioactive artificiale nu dau serii radioactive, ci se descompun o singură dată. Excepție face seria:



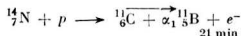
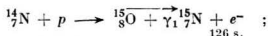
După cum s-a mai menționat, cele mai diverse elemente pot suferi dezintegrări prin bombardare cu particule de mare energie.

Se poate obține același izotop din mai multe reacții nucleare.

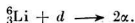
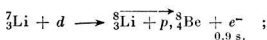
De exemplu, ${}^{28}_{13}\text{Al}$ se poate obține prin reacțiile:



Se pot obține din aceleași „materii prime“ izotopi diferiți. Se poate da o serie de exemple, ca:



sau

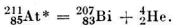
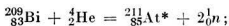
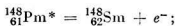
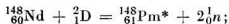
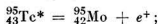


S-a văzut, din cele precedente, că prin dezintegrări nucleare artificiale s-au putut obține numeroși izotopi stabili, identici cu cei naturali, sau unii radioactivi, neîntâlniți în natură. Numărul izotopilor radioactivi este mai mare decât acela al nucleelor stabile și crește din ce în ce mai mult în urma cercetărilor. Ceea ce este cu totul deosebit, este faptul că s-au obținut și izotopi ai unor elemente care nu există în natură. Astfel, elementul 43 s-a obținut plecând de la Mo; bombardându-l cu deutroni, în condiții diferite, s-au obținut cinci izotopi ai tehneciului Tc (numit astfel deoarece s-a obținut artificial), cu perioade de înjumătățire cuprinse între ore și zile.

Pentru obținerea elementului 61, se poate pleca de la neodim, bombardat cu deutroni, sau de la praseodim Pr, bombardat cu particule α , cînd se obțin izotopi ai prometiului Pm, cu perioade de înjumătățire între ore și pînă la 200 de zile.

Obținerea elementului 85 se face plecînd de la bismut; bombardîndu-l cu particule alfa se obține astatin At, cu perioada de înjumătățire de 7,5 ore.

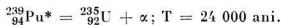
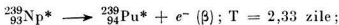
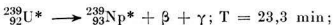
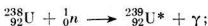
Reacțiile sînt următoarele:



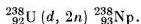
O importanță mare o au dezintegrările prin neutroni. Aceștia, neavînd sarcină, pătrund mai ușor în nucleu, nefiind respinși de acesta, încît la început erau singurul mijloc de bombardare a nucleelor mai grele. Este interesant faptul că, în timp ce unele nuclee pot fi dezintegrate numai prin neutroni rapizi, altele sînt sensibile numai la neutronii lenți. Acest lucru se datorește unui fenomen cuantic care decurge și din teorie.

Elemente transuranice. S-a văzut ce se întîmplă prin bombardarea diferitelor elemente cu particule animate de viteze foarte mari. Se pune acum întrebarea: ce se întîmplă dacă se bombardează elementele radioactive naturale, în special ultimul ${}^{238}\text{U}$? În acest caz se obțin elemente transuranice, adică după uraniu, cu $Z > 92$.

Fermi, în anul 1934, prin bombardarea $^{238}_{92}\text{U}$, cu neutroni lenți, dă peste neptuniu și plutoniu:



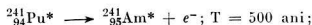
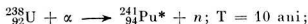
Sub acțiunea neutronilor rapizi, uraniul suferă o transformare diferită: $^{238}_{92}\text{U} (n, 2n) ^{237}_{92}\text{U}$. $^{237}_{92}\text{U}$ trece într-un izotop al $^{237}_{93}\text{Np}$, slab radioactiv, avînd $T = 2,25$ milioane ani. Alt izotop al neptuniului se obține prin reacția:



$^{238}_{93}\text{Np}$ trece prin emisie de electroni în $^{238}_{94}\text{Pu}$, care are o perioadă de înjumătățire $T = 50$ ani.

Se cunosc o serie de izotopi ai Np și Pu care au o perioadă de viață mai scurtă decît izotopii amintiți mai sus. Izotopul $^{239}_{94}\text{Pu}$ este fisionabil, întocmai ca $^{235}_{92}\text{U}$ și s-a folosit la fabricarea bombelor atomice.

Elementul 95, americiul Am, s-a obținut prin bombardarea $^{238}_{92}\text{U}$ cu particule α , cu o energie foarte mare de 44 MeV:



Elementul 96 s-a denumit, în onoarea familiei Curie, curium. Elementul se poate obține prin mai multe căi. Izotopii $^{242}_{96}\text{Cm}$ și $^{240}_{96}\text{Cm}$ emit particule α și trec în $^{238}_{94}\text{Pu}$ și $^{236}_{94}\text{Pu}$.

S-a obținut și elementul 97, berkeliul Bk, din bombardarea $^{241}_{95}\text{Am}$ cu particule α :



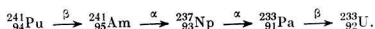
Elementul 98, californiul Cf, s-a obținut prin:



S-au obținut și elementele 99, 100, 101, 103. Este seria „actinidelor”; astăzi se pare că pînă la elementul 95 sînt „uranide”, iar restul „curide”, în grupa actiniului, lucru ce se va hotări în anii viitori, după ce vor fi studiate mai bine. Această obținere de elemente, cu Z din ce în ce mai mare, nu se va putea face la infinit, căci o dată cu creșterea lui Z , crește și instabilitatea nucleelor formate care se vor descompune din ce în ce mai ușor.

Sinteza transuranelor completează, pe de o parte, legea periodicității în ansamblul ei, iar pe de altă parte, face posibilă întrebuințarea practică a energiei din interiorul nucleului.

La studiul radioactivității naturale s-a văzut că elementele radioactive naturale se pot clasa în trei grupe. Cea de-a patra grupă, seria $4n + 1$, este artificială și își are începutul în izotopul ^{241}Pu .



Deoarece cea mai lungă viață o are izotopul $^{237}_{93}\text{Np}$, seria a fost denumită seria neptuniului.

Izotopul $^{233}_{92}\text{U}$ se descompune radioactiv pînă la elementul final $^{209}_{83}\text{Bi}$. Seria cuprinde elementele 85 și 87 denumite astatin At și francium Fr.

Aceste elemente nu se găsesc în natură, deoarece perioada de existență a lor este mult mai scurtă decît cea a pămîntului, apreciată la aproximativ 4 miliarde de ani.

Pe pămînt se găsesc numai elemente cu perioada de existență de același ordin de mărime, sau care deși au o perioadă mai scurtă se formează încontinuu din elemente cu perioadă lungă.

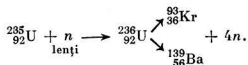
8. Fisiunea nucleului și energia nucleară

În anul 1938, O. Hahn și F. Strassman arată că uraniul bombardat cu neutroni poate suferi și o altă transformare, nu numai aceea de absorbție a neutronilor, ce duce la elementele transuranice și emisie de raze β .

Uraniul mai poate suferi o dezintegrare, în urma căreia nu rezultă două fragmente cu totul inegale între ele, ci două nuclee de mărime aproximativ egală. Aceste elemente în cazul respectiv erau Ba și Kr. Noul tip de dezintegrare s-a numit *fisiune*. Elementele rezultate au fost identificate chimic prin metoda precipitărilor cu antrenanți. Curînd fisiunea a fost verificată și fizic. Particulele rezultate aveau o mare putere de pătrundere cu toată masa lor relativ mare, putînd fi identificate în camera de ceață a lui Wilson și captate pe niște ecrane, pe care au fost recunoscute prin radioactivitatea lor.

În 1939, Joliot-Curie și, pe de altă parte, L. Meitner și Frisch în Danemarca au arătat că în aceste dezintegrări se produc și neutroni.

În același timp, Bohr, pe considerente teoretice, prevede că izotopul ^{238}U nu este perturbat de către neutroni nesuferind fisiuni, ci doar reacții nucleare obișnuite ce duc la elemente transuranice. Izotopul fisionabil este ^{235}U atît prin bombardare cu neutroni lenți, cit și rapizi, avînd o tendință mai pronunțată de captare a neutronilor lenți:



Făcînd bilanțul neutronilor, avem:

$$\begin{aligned} \text{Pentru U} & 236 - 92 = 144 \text{ } n; \\ \text{Pentru Kr} & 93 - 36 = 57 \text{ } n; \\ \text{Pentru Ba} & 139 - 56 = 83 \text{ } n, \\ & 144 - 140 = 4n. \end{aligned}$$

Din cei 4 neutroni, unul dă ruptura, iar trei sînt liberi. Dacă din neutronii liberi, cel puțin 2 neutroni duc la o nouă fisiune, și așa mai departe, atunci se poate avea o progresie geometrică de spargere a tuturor atomilor de ^{235}U , deci o *reacție în lanț*.

Deoarece numărul neutronilor crește din ce în ce mai mult și viteza reacției crește enorm, se ajunge la o explozie deosebit de puternică.

S-a dovedit astăzi că prin fisiunea izotopului ^{235}U rezultă 34 de elemente cuprinse între numerele de ordine 31—64 (de la Ga pînă la Gd). Așa, de exemplu,

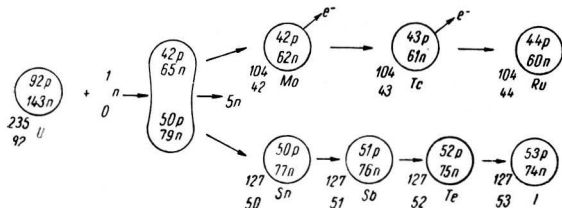


Fig. 81. Posibilitățile de fisiune.

pot lua naștere Ba + Kr, Cs + Rb, La + Ba etc. Se dă mai sus (fig. 81) schematic, una din posibilitățile de fisiune a nucleului de ^{235}U , prin captarea unui neutron.

Sau o altă posibilitate (fig. 82):

După cum se vede, iau naștere o serie de izotopi radioactivi intermediari, care prin emisie de raze β duc apoi la izotopi stabili. Perioada de înjumătățire

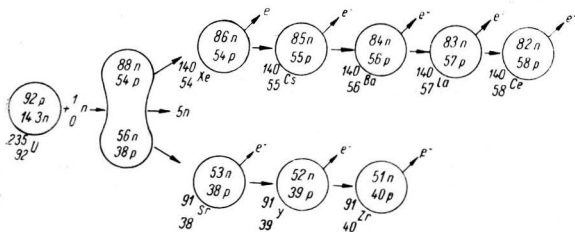


Fig. 82. Posibilitățile de fisiune.

este cuprinsă, în general, între fracțiuni de secundă și un an. Cum se observă, izotopii rezultați prin fisiune conțin un număr mai mare de neutroni decât izotopii stabili ai elementului respectiv; din această cauză ei sînt radioactivi

și se stabilizează prin dezintegrări β . Fisiunea nucleară deci ar fi o altă sursă de obținere a izotopilor radioactivi.

Energia degajată la fisiunea ^{235}U este enormă. Comparând greutatea atomică ale izotopilor formați, cu greutatea ^{235}U , se constată că avem o pierdere de masă de 0,1%, ceea ce corespunde unei energii de circa 200 MeV pentru fiecare atom de ^{235}U ce fisionează sau caloric $4,6 \times 10^9$ Kcal/atom gram U. Această energie este cam de 10 ori mai mare ca în dezintegrările obișnuite. Pentru ilustrare: 1 g U degajă la fisiune o energie egală cu cea rezultată la arderea a două tone de benzină sau la explozia a 13 tone de nitroglicerină.

După cum s-a arătat anterior, neutronii liberi ce se formează la fisiune duc la o reacție nucleară înlănțuită care sfârșește printr-o explozie puternică.

Din trei motive, reacția nu decurge în acest fel: în uraniul obișnuit (^{238}U 99,3% și ^{235}U 0,7%) fie că o parte din neutroni scapă afară, fie că sînt captați de ^{238}U prezent în amestec în proporție mare, fie că neutronii reacționează cu diferitele impurități care s-ar găsi în amestec.

Impuritățile se elimină relativ ușor, separarea ^{235}U de ^{238}U este însă extrem de dificilă. Această separare s-a făcut prin termodifuziune în instalații vaste, extrem de costisitoare. Nici această de-a doua condiție nu este suficientă pentru mersul exploziv al reacției. La un volum mic, numărul neutronilor care scapă în afară poate fi mai mare decît acela al neutronilor produși. De aceea este necesară o masă sau „volum critic” cînd numărul neutronilor este suficient pentru a transmite fisiunea. Acesta este principiul bombei atomice, în realitate o bombă nucleară. Bomba conține mai multe părți separate, mai mici decît masa critică și care atunci cînd se unesc cu ajutorul unui dispozitiv mecanic, duc la declanșarea reacției, la explozie.

S-a observat că fisiunea nucleară se întîmplă numai la elementele grele, ^{235}U . Izotopul ^{238}U are probabilitatea mică de fisionare, chiar sub acțiunea neutronilor rapizi; sub acțiunea neutronilor lenți trece final în ^{239}Pu , după cum s-a văzut mai înainte.

Izotopul ^{239}Pu este mai ușor fisionabil decît ^{235}U , el putînd fi fisionat și sub acțiunea neutronilor rapizi (^{235}U e fisionat de neutroni lenți). Această posibilitate de trecere a ^{238}U în ^{239}Pu face să existe o a doua variantă a bombei atomice. Metoda prezintă avantajul că se poate folosi întreaga cantitate de uraniu, atît ^{238}U cît și ^{235}U .

Fisiunea nucleară se poate conduce să decurgă moderat, cu scopul obținerii de elemente noi și a valorificării energiei enorme, degajate în scopuri pașnice, așa cum concep să o facă țările socialiste. În acest scop se construiesc așa-zisele pile atomice (reactori nucleari). Se introduce în canalele unui bloc uriaș de grafit, uraniu metalic cît mai pur (în proporția în care se găsește în mod natural, ^{238}U 99,3%, ^{235}U 0,7%), care se așază în tuburi de aluminiu sau zirconiu, pentru colectarea produșilor de transmutație.

Reacțiile care au loc în pilă sînt următoarele:



Izotopul ^{235}U , ca și ^{238}U , captează mai ușor neutroni lenti așa-numiți neutroni „termici” (cu o energie aproximativă de $1/40$ eV), ca atare necesită un material care să absoarbă neutronii rapizi rezultați din reacție și să-i încetinească pînă la viteza optimă a eficacității lor. Cel mai indicat moderator ar fi hidrogenul greu, dar din cauză că este greu accesibil se folosește în mod curent grafitul cît mai pur (în straturi de aproximativ 40 cm). Neutronii încetiniți sub energia necesară captării de către U, așa-ziși vagabonzi, care pot da reacții nedorite, sînt absorbiți de bare de Cd ce se introduce în pilă și reglează funcționarea acesteia.

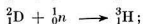
Declanșarea reacției 1 se face cu raze cosmice care dau primul neutron. Deoarece transmutația ^{238}U în ^{239}Pu se face cu neutroni de o energie aproximativă de 25 eV, neutronii rapizi rezultați în prima reacție sînt în parte captați de ^{238}U , înainte de a-și fi pierdut energia prin moderator. Din cea de-a doua reacție nu rezultă neutroni, această pierdere fiind compensată prin reacția a treia.

Și aici, ca și în cazul bombei, este necesară o masă critică pentru a nu ieși un număr prea mare de neutroni în afară, fără să-și fi exercitat acțiunea. Această cantitate, de circa 6 tone, este încă mărită prin necesarul de moderator, încît dimensiunile pilei sînt destul de mari. Manevrarea și prelucrarea materialelor se face de la distanță, pila fiind izolată de pereți groși de beton. La anumite intervale se scoate uraniul din tuburile de aluminiu și se separă prin procedee chimice de ^{239}Pu . Separarea este mult mai ușoară decît cea a ^{238}U de ^{235}U , totuși dificilă din cauza produșilor de reacție, în cea mai mare parte radioactivi. Așa, de exemplu, într-o pilă în care se produce zilnic 1 kg Pu, ia naștere o energie de 10^6 Kw, cu o formare concomitentă de substanțe radioactive echivalente cu aproximativ 1 000 000 t radiu. Pentru răcirea acestei energii colosale ar fi necesară o cantitate de apă suficientă pentru aprovizionarea într-o zi a unui oraș întreg. De aci ideea de a folosi această căldură în scopuri pașnice, ca: centrale atomoelectrice, vapoare etc. Deoarece apa întrebuințată sau aburii devin radioactivi, în centralele atomoelectrice se folosește apa în circuit închis, izolat, în circuite duble de apă. Astăzi se preconizează ca schimbător de căldură, un aliaj de sodiu și potasiu, lichid, care, fiind metale, conduc mai bine căldura.

Pila nucleară este și o sursă de neutroni mai abundentă decît oricare alta, cu care se pot obține apoi izotopi ai diferitelor elemente, prin introducerea lor în pilă, în timpul funcționării.

La elementele ușoare, fisiunea este provocată numai de particule animate de viteze și energii foarte mari (sute de MeV). Astfel s-a produs fisiunea elementelor cuprinse între numerele de ordine 73—83, cum ar fi: Bi, Pb, Tl, Pt și Ta. Aceste fisiuni nu pot fi conduse sub forma unor reacții înlanțuite, astfel că nu pot avea o utilitate practică.

Prin condensarea atomilor de deuteriu, s-a realizat bomba cu hidrogen, care nu are produși de reacție radioactivi:



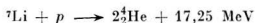
Energia degajată în această reacție este evaluată la circa 12,6 MeV.

Reacțiile în pilele nucleare pot fi lăsate să decurgă înălțuit în scopul utilizării energiei degajate, sau se pot opri la formarea Pu, fisionabil, utilizat ulterior la bombe, întocmai ca ^{235}U .

Pe baza reacțiilor posibile, în pile s-au format astăzi două orientări: o grupare interesată în utilizarea pașnică a rezervelor uriașe de energie ale materiei, pentru propășirea umanității, gruparea socialistă, și alta, gruparea capitalistă, fabricatoare de bombe, în scopul realizării de beneficii și de asuprire a popoarelor, în interesele egoiste ale unei clase minore.

Omenirea dispune astăzi de rezerve uriașe de energie. Deși uraniul reprezintă numai aproximativ un sfert din cantitatea de cărbune din scoarța pământului, el dă de 2 milioane de ori mai multă energie decât acesta. Sînt posibile și alte variante pentru obținerea energiei atomice.

De exemplu în reacția dată anterior:

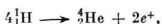


sau

40 mil. Kcal.

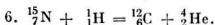
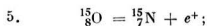
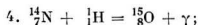
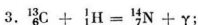
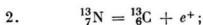
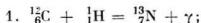
În acest caz, căldura degajată la 7 g de litiu intrate în reacție ar echivala cu energia degajată prin arderea a 5 tone cărbune.

Ar fi interesantă reacția:



cu o degajare de energie de 650 mil. Kcal. Energia degajată ar corespunde pentru 4 g de hidrogen, circa 20 tone de cărbune. Aceasta este probabil și originea energiei radiante a soarelui, care se presupunea mai de mult că ar fi rezultatul contracției soarelui, determinată de forța de gravitație.

În urma noilor descoperiri s-a justificat ipoteza că energia solară s-ar datora reacțiilor nucleare, cum ar fi reacția de mai sus. Probabilitatea ciocnirii a patru protoni este însă extrem de mică, încît procesul trebuie să se desfășoare în etape. Experimentîndu-se presupusele reacții în ciclotron s-a ajuns la concluzia că transformarea hidrogenului în heliu are loc prin intermediul atomilor de carbon, după cum reiese din reacțiile de mai jos:



teoretice și experimentale, s-a ajuns la concluzia că electronii și pozitronii iau naștere numai în momentul emisiei lor și că ei nu există în prealabil în nucleu. Reprezentarea teoretică actuală, unanim recunoscută este aceea dată de Heisenberg în 1932, conform căreia nucleele atomice sînt formate din protoni și neutroni.

Înainte, cînd se cunoștea numai radioactivitatea naturală, s-a crezut un timp că nucleele sînt formate din protoni și electroni de legătură (cimentatie). Greutatea atomică se credea a fi egală cu suma protonilor, și cu cea a electronilor de cimentatie și a electronilor de pe învelișurile exterioare nucleului. Așa, de exemplu, $^{23}_{11}\text{Na}$ se consideră ca avînd 23 protoni, 12 electroni de cimentatie și 11 electroni exteriori.

Conform concepției moderne, după cum s-a amintit mai sus, nucleul este format din protoni și neutroni.

Numărul de masă A este egal cu suma protonilor și ai neutronilor, iar numărul de ordine Z este egal cu numărul protonilor. Numărul neutronilor va fi deci egal cu $A - Z$.

S-a vorbit pînă acuma de următoarele particule:

	Simbol	Sarcină	Masă
electron	$e^- (\beta)$	-1	0,00055
proton	p	+1	1,0076
neutron	n	0	1,0089
pozitron	e^+	+1	0,00055
particule alfa	α	+2	4,0028
deuteron	d	+1	2,0142

Compoziția nucleelor va fi următoarea: nucleul de hidrogen va fi alcătuit dintr-un singur proton, nucleul de deuteriu va cuprinde un neutron și un proton, nucleul de tritiu va cuprinde un proton și doi neutroni, nucleul de heliu obișnuit este alcătuit din doi protoni și doi neutroni ^4_2He . Izotopul ^3_2He este alcătuit din doi protoni și un neutron și așa mai departe, pînă la elementele care au $Z = 19$. La aceste elemente, mai ușoare, numărul protonilor este aproximativ egal cu numărul neutronilor. O dată cu începerea elementelor mai grele cu $Z > 19$ numărul neutronilor crește din ce în ce mai mult, ajung la un raport față de protoni de 1,6. Excesul de neutroni în cazul acestor elemente este necesar pentru garantarea stabilității nucleelor. Se dă mai jos un tabel care cuprinde compoziția nucleelor citorva elemente:

Z	Nume	Simbol	Compoziții	Greutăți atomice respective
0	neutron	n	$0p + 1n$	
1	hidrogen	H	$1p + 0n; + 1n; + 2n$	1; 2; 3
2	heliu	He	$2p + 1n; 2n; 3n...$	3; 4; 5
3	litium	Li	$3p + 3n; 4n...$	6; 7
4	beriliu	Be	$4p + 5n; 6n...$	9; 10
5	bor	B	$5p + 5n; 6n$	10; 11
6	carbon	C	$6p + 5n; 6n; 7n, 8n,$	11; 12; 13; 14
7	azot	N	$7p + 7n; 8n$	14; 15
8	oxigen	O	$8p + 8n; 9n; 10 n,$	16; 17; 18
9	fluor	F	$9p + 10 n$	19
10	neon	Ne	$10p + 10 n; + 11 n; 12n$	20; 21; 22
26	fier	Fe	$26p + 28n; 30n; 31n; 32n,$	54; 56; 57; 58
92	uraniu	U	$92p + 142n; 143n; 146n,$	234; 235; 238

S-a observat experimental, fapt ce se vede și din tabel, că raportul dintre protoni și neutroni are anumite limite; pot exista numai nucleele atomice care se încadrează în aceste limite. La elementele ușoare, la atomii izotopilor care conțin mai mulți neutroni față de acest raport, ca să se ajungă la izotopul stabil este necesară transformarea neutronului în proton cu expulzarea unui electron. În cazul izotopilor, care conțin mai mulți protoni față de raportul respectiv, stabilizarea se face prin transformarea protonului în neutron, cu expulzare de un pozitron.

Acest lucru este valabil și pentru elementele mai grele. Deși numărul de neutroni crește treptat, o dată cu greutatea elementelor, în cazul când izotopul considerat conține mai mulți neutroni decât izotopul stabil, are loc o transformare cu emiterie de raze β , iar în cazul când conține mai mulți protoni se emit pozitroni.

Se poate întâmpla ca nucleele atomice, care conțin prea mulți protoni, să se stabilizeze nu prin emiterie de pozitroni, ci prin captarea electronilor planetari, din stratul K , emițind raze X (captura K).

Datorită radiației, care este caracteristică elementului, se poate identifica elementul nou format.

Excesul de neutroni mai mare la elementele mai grele explică posibilitatea de a avea neutroni liberi în procesul de fisiune și faptul că fragmentele, care se nasc avînd un exces prea mare de neutroni, sînt β -radioactive. Acești izotopi radioactivi, prin transformări ulterioare, ajung la un izotop stabil a fragmentului respectiv (dînd un element oarecare, care este izotopul stabil).

După cum se știe, nucleul este format din neutroni și protoni. Felul cum sînt aranjați protonii și neutronii în nucleu nu se cunoaște cu destulă certitudine. Este remarcabil faptul că nucleele atomice, în afara neutronilor, conțin numai particule pozitive, care conform legilor electrostatice se resping între ele. Coeziunea nucleului, însă, dovedește că la distanțe de ordinul 10^{-13} cm există *forțe de atracție* foarte puternice, între protoni și neutroni (numiți nucleoni deoarece constituie nucleul). Aceste forțe de atracție se manifestă numai la particulele învecinate, nedepășind distanța normală dintre neutroni și protoni și ajunge să fie neglijabilă la distanțe de 10^{-12} cm. Aceste forțe sînt de o natură specială, necunoscută în alte împrejurări, cu totul deosebite de cele electrice. Ele s-ar datora pendulării sarcinii pozitive între protoni și neutroni și se numesc *forțe de schimb*. Făcînd analogie cu forțele de legătură chimice, forțele de schimb ar lua naștere în genul forțelor de legătură covalentă, ce se datorește pendulării a doi electroni între cele două nuclee, pe care le unesc. Poate și mai nimerită ar fi comparația cu rețelele metalice la care sarcina nu este localizată și trece de la atom la atom, repartizîndu-se între toți atomii elementului.

În afara acestor forțe de atracție, în nucleu se manifestă și *forțele de respingere* dintre protoni și care nu influențează asupra neutronilor prezenți.

Aceste forțe, conform legii lui Coulomb, scad cu pătratul distanței și acționează pe o rază mult mai mare decât forțele de schimb. Forțele de respingere acționează asupra tuturor particulelor din nucleu, diminueînd forțele de atracție. Un nucleu format numai din doi protoni nu se cunoaște, așa că forțele de atracție a două particule pozitive nu pot întrece forțele de respingere electrostatică.

Ca particule de legătură sînt neutronii, care măresc mult forța de atracție, dar nefiind încărcăți electric nu influențează asupra forțelor de respingere.

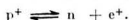
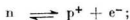
Forțele de schimb nu anihilează sarcinile protonilor, încît la suprafața nucleului apare o diferență de potențial sau o barieră electrostatică foarte puternică. Din această cauză, particulele cu sarcină electrică (α , p , d) pătrund în nucleu numai cînd posedă energii extrem de mari. Odată pătrunse ele sînt reținute de nucleu, iar energia se repartizează tuturor particulelor din nucleu. Se emite o particulă din nucleu, numai atunci cînd energia necesară învingerii barierei electrostatice este concentrată în particula respectivă.

S-a observat, din diferitele experiențe de dezintegrări nucleare, că nucleul nu poate acumula orice cantitate de energie și că, deci, întocmai ca și învelișurile de electroni, ar avea nivele de energie preferate.

Astfel, reacția: $^{27}_{13}\text{Al} + \alpha \rightarrow p + ^{30}_{14}\text{Si}$ are loc numai la valori pentru α incident de 4,0; 4,5; 4,9; 5,3; 5,8 și 6,6 MeV și nicidecum la valori cuprinse sau în afara acestora. Nivelele se îndesesc pe măsură ce crește energia lor, încît particulele cu energie mare pătrund mai ușor.

Formarea particulelor α și expulzarea lor din nucleu, cu diferite energii, la dezintegrarea elementelor radioactive naturale, dovedesc existența nivelelor energetice. Astfel, la trecerea Th C în $\text{Th C}'$ se emit particule α de următoarele energii: 6,201; 6,161; 5,873; 5,728; 5,709 MeV. Cînd se emit particule α cu energia cea mai mare, noul nucleu $\text{Th C}'$ apare în starea sa fundamentală. Cînd se emit particule de altă energie, nucleul $\text{Th C}'$ este excitat și emite în afara electronilor și raze γ , a căror linii spectrale au fost identificate cu nivelele energetice.

După cum s-a mai arătat, protonul și neutronul sînt interconvertibile. Ivanenco, în anul 1932, dă ca posibile următoarele transformări:



Prima transformare se întîlnește în fenomenul radioactivității naturale, cea de-a doua în fenomenul radioactivității artificiale. Aceste transformări se fac după energia pe care o posedă particulele.

Pentru a explica vitezele diferite pe care le au particulele β emise de același izotop și a nu se renunța la legea conservării energiei și a spinului a fost necesară introducerea teoretică a unei noi particule, denumite neutrino. Nu intrăm în discuție asupra formării neutrinului și nici a altor particule (mezoni, varitroni).

10. Defect de masă și energia de legătură nucleară

Se știe că masa unui atom neutru este compusă din Z protoni și $A - Z$ neutroni. Masa exactă a unui atom ar trebui să fie egală cu:

$$M = Z \times 1,00758 + (A - Z) 1,00894$$

ori se observă că masa este întotdeauna ceva mai mică decît cum ar trebui să fie conform acestei relații. Această lipsă de masă, sau defect de masă cum

i se mai spune, este echivalentă cu energia degajată la formarea nucleului respectiv, din protoni și neutroni și constituie energia de legătură a nucleului. Așa, de exemplu, nucleul de heliu care este format din doi protoni și doi neutroni ar trebui să aibă masa, când aceștia ar fi în stare liberă:

$$2 \cdot 1,00758 + 2 \cdot 1,00894 = 4,03304 \text{ UM.}$$

În urma determinărilor spectrografice de masă, ea este egală cu 4,00279 UM, adică cu 0,03025 mai puțin decât ar rezulta din calcul. Aplicând formula de legătură între masă și energie se obține:

$$\Delta E = 0,03025 \cdot 931,5 = 28,20 \text{ MeV} = 6,5 \cdot 10^8 \text{ Kcal/atom g.}$$

Această energie se degajă la formarea nucleului și este necesară și la dezintegrarea lui.

Defectul de masă se regăsește în masa particulelor elementare și a radiațiilor emise care sînt purtătoare a energiei care se degajă cu ocazia sintezei nucleelor. Acest defect de masă crește o dată cu mărirea numărului de protoni și neutroni din nucleu. Este normal să fie așa, căci fiecare legătură a două particule elementare contribuie la efectul total. Se poate considera energia de legătură a unui singur nucleon (indiferent că este proton sau neutron) care se obține prin împărțirea energiei corespunzătoare defectului de masă la numărul particulelor $\Delta M/A$. Acest raport este în cazul deuteriului de 1,09 MeV, în cazul heliului de 7,0 MeV, a litiului 5,6 MeV. La elementele mai grele cu $A > 16$, energia de legătură a nucleului este cuprinsă între 6—8 MeV. După cum se vede, condițiile de stabilitate a nucleelor ușoare diferă de acelea ale nucleelor grele. Acest lucru se poate explica, admitînd că forțele nucleare acționează numai la distanță foarte mică.

În cazul deuteriului, aceste forțe nu ar fi saturate, deci particulele s-ar afla la o distanță mai mare între ele. Heliul prezintă din acest punct de vedere o situație favorabilă, particulele nucleului avînd o energie de legătură mai mare chiar decît ale unor nuclee mai mari.

Din figura 84, alăturată, se vede că cea mai mare energie de legătură o au elementele cu $A \approx 70$, la care atinge valoarea de 8,7 MeV. Energia de legătură scade apoi din nou, ajungînd să fie la ^{238}U , de 7,46 MeV. Se înțelege acum de ce la fisiunea uraniului, cînd iau naștere nuclee care variază între $A = 75$ și 150, energia de legătură pro particulă crește, și anume, de la 7,5 MeV cît este la uraniu, la 8,5 MeV, a nucleelor rezultate. În consecință, reacția nucleară de fisiune va fi de o energie de circa $0,8 \div 1$ MeV pro particulă sau circa 200 MeV pentru un nucleu greu.

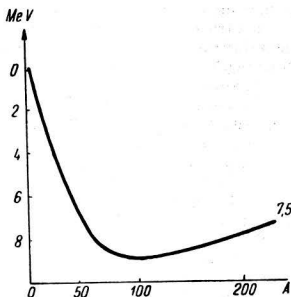


Fig. 84. Variația energiei de legătură.

În scopul utilizării energiei atomice este util să se cunoască, care din cele două procese este mai avantajos, sinteza nucleelor atomice mai grele din nuclee mai ușoare sau dezintegrarea nucleelor mai grele în nuclee mai ușoare. Pentru obținerea acestor indicații s-a introdus noțiunea de fracțiune de condensare care exprimă abaterile greutăților atomice exacte M , de la numerele întregi A .

$$j = \frac{M - A}{A}.$$

Se ia arbitrar fracțiunea de condensare a oxigenului (^{16}O), ca fiind egală cu zero.

Nucleele atomice care au fracțiuni de condensare mai mici se formează din nuclee care au fracțiuni de condensare mai mari, cu degajare de energie.

În urma studiilor făcute, s-a stabilit că, la începutul sistemului periodic, sinteza nucleelor atomice este însoțită de o degajare mare de energie pro particulă, mai mare ca în partea a doua a sistemului, unde dezintegrarea elementelor constituie și ea o sursă de energie.

Pe baza celor studiate, relațiile energetice ale atomilor pot fi rezumate în felul următor:

La smulgerea electronilor de valență (electronii exteriori) sînt necesare energii de ordinul electron-volților.

Acest lucru se face fie prin încălzire, fie prin iluminare cu lumină vizibilă sau ultravioletă. În reacțiile chimice iau parte acești electroni de valență, încît energiile ce le însoțesc sînt tot de ordinul electron-volților.

Pentru smulgerea electronilor interiori, este necesară o energie de ordinul de mărime a o mie de electron-volți, ceea ce se realizează cu razele X sau γ .

Pentru descompunerea nucleului atomic, sînt necesare energii de ordinul megaelectron-volților și se efectuează cu raze de mare viteză sau raze γ dure. Dezintegrările pot avea loc și sub acțiunea neutronilor lenți cum s-a văzut mai înainte.

Revenind la forțele de legătură dintre protoni și neutroni, acestea se manifestă la distanțe de 10^{-13} cm și scad rapid cu distanța, invers proporțional nu cu d^2 , ci cu d^n , unde $n > 2$.

Respingerea protonilor în interior se face după legea lui Coulomb; ca atare, respingerea se manifestă la distanțe mai mari, deci în nucleele mari, forțele de legătură scad. De aceea, energia de formare a acestor nuclee nu mai este proporțională cu masa, ci ceva mai mică, în cazul uraniului de 7,5 MeV/particulă.

Aceasta explică instabilitatea nucleelor mai grele, și, totodată, necesitatea unui exces de neutroni față de protoni, pentru a da un nucleu stabil al unui izotop. Excesul de neutroni merge pînă la 1,6 față de protoni. În felul acesta se explică și faptul că la capătul sistemului periodic nu avem decît izotopi instabili, mai mult sau mai puțin radioactivi.

În domeniul fizicii nucleare, lucrurile nu sînt atît de elucidate ca în cazul învelișurilor de electroni. Studiile asupra reprezentării, cuantificării și a forțelor din diferitele nuclee ale izotopilor stabili și radioactivi sînt în curs și încă nu avem o reprezentare suficientă la ora actuală.

În multe privințe, proprietățile nucleului atomic sînt descrise satisfăcător, asemănîndu-se nucleul cu o picătură de lichid. Se pleacă de la ipoteza că există o analogie calitativă între picăturile de lichid și nucleele atomice.

Picăturile de lichid există, ca atare, datorită forțelor de atracție dintre molecule. Datorită acestor forțe de atracție, la suprafață există tensiune superficială care tinde să micșoreze suprafața, încît picăturile iau forma sferică.

Forțele de atracție se manifestă spre interiorul lichidului, deoarece în spațiul în care se găsesc vapori sînt mai puține molecule învecinate decît în lichid. Tensiunea superficială se opune ruperii moleculelor, fără a reuși să împiedice întrutotul acest lucru. Cînd picătura intră în vibrație, se gîtuiește, suprafața crește mult, încît ruperea e însoțită de o scădere de energie. Rezultanta forțelor de atracție și respingere din nucleeele atomice amintește de tensiunea superficială a picăturilor de lichid. Particulele de la suprafața nucleului sînt atrase mai slab decît cele din mijloc, efect asemănător cu tensiunea superficială a lichidelor. Energia de legătură a nucleului este cu atît mai mare, cu cît raportul dintre suprafață și volum este mai mic. De aceea, energia de legătură crește cu numărul de masă A (crește cu numărul particulelor), pînă la elementele de greutate mijlocie și scade apoi la elementele grele, deoarece această creștere la aceste elemente este compensată de energia electrostatică a nucleului. Protonii se resping între ei și ar duce la destrămarea nucleului dacă nu ar exista neutroni de legătură. În mod asemănător cu picăturile de lichid, cînd o particulă străină pătrunde într-un nucleu, energia de legătură a particulei se distribuie uniform între particulele nucleului. Energia se poate elimina fie prin radiație, fie atunci cînd se concentrează asupra unei singure particule, particula respectivă părăsind nucleul. Cînd particula care părăsește nucleul este identică cu cea incidentă, s-a produs o ciocnire neelastică, iar cînd este diferită, o dezintegrare nucleară (la atomii mai grei o fisiune nucleară).

Din spectrele atomilor s-a văzut că electronii se rotesc în jurul axei lor dînd un moment al cantității de mișcare $\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, sau mai simplu: $\pm \frac{1}{2}$ (exprimat în unități $\frac{h}{2\pi}$).

Este cert că și particulele nucleare au un spin ca și electronii, deci și aici există reguli de cuplare ca la electroni. Spinul nucleului considerat este suma spinilor particulelor elementare constituente. Spinul atomilor cu numărul de masă par, deci care conține un număr par de nucleoni, este și el un număr par sau zero, iar al atomilor cu număr impar este impar și egal cu $n + \frac{1}{2}$ (semiîntreg). Momentul magnetic al spinului nuclear influențează puțin asupra mișcării electronilor exteriori și, ca urmare, în spectre are loc scindarea liniilor (structura hiperfină a spectrelor).

Din studiul structurii hiperfine a spectrelor se poate stabili spinul nuclear. În acest sens s-a reușit să se obțină rezultate concordante: așa s-a stabilit că spinul izotopului $^{14}_7\text{N}$ este un număr întreg (1), fiind format dintr-un număr par de particule, 7 protoni și 7 neutroni. În felul acesta s-a demonstrat caracterul greșit al vechii concepții, după care nucleul de mai sus ar fi format din 14 protoni și 7 electroni, deci dintr-un număr impar de particule. Spinul rezultat ar trebui să fie impar, ceea ce nu corespunde cu realitatea. Aceasta dovedește că nucleul atomic nu conține electroni. Raportul dintre protoni și neu-

troni precum și numărul par sau impar al acestor particule influențează stabilitatea nucleului. La un anumit număr de protoni nu se pot asocia decât un număr limitat de neutroni pentru a da izotopi ai aceluiași element.

În ceea ce privește numărul de ordine, se observă că la Z par există mai mulți izotopi stabili, iar la Z impar corespunde câte un singur izotop, foarte rar doi. Același lucru este valabil și pentru neutroni, la numerele pare de neutroni există mai multe nuclee stabile, pe când la cele impare, câte unul, excepțional doi.

Se disting trei categorii de nuclee, după numărul par sau impar al protonilor și al neutronilor, pe care îl conțin: nuclee „dublu par” în care atât numărul protonilor cât și al neutronilor este par. Așa sînt nucleele de: ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{88}_{38}\text{Sr}$; nuclee „dublu impar” în care există un număr impar de protoni și neutroni. Acestea au numărul de masă par, dar numărul de ordine impar, ca, de exemplu: ${}^3_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$ etc. „Nuclee impar”, în care fie numărul protonilor, fie cel al neutronilor este impar, de exemplu: ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{19}_9\text{F}$.

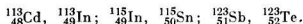
S-a constatat că nu există nuclee stabile dublu impar în afara celor patru enumerate mai sus. Excepțiile se găsesc, deci, numai la elementele mai ușoare, care au condiții de stabilitate speciale. Se mai întîlnesc în natură încă două nuclee duble impar, ${}^{40}_{19}\text{K}$ și ${}^{176}_{71}\text{Cp}$, ambele fiind radioactive.

Prin studiul sistematic al nucleeor apare ca puțin probabilă existența unor nuclee stabile cu $Z = 43$ și $Z = 61$. Fiind vorba de Z impar nu pot exista nuclee dublu par stabile. Nucleele dublu impar, cu aceste numere, ar trebui să fie radioactive și chiar s-au obținut izotopi radioactivi ai elementelor Tc respectiv Pm însă nici un izotop stabil al lor.

Cele spuse mai sus despre stabilitatea nucleeor confirmă că nu numai pe pămînt, ci și în afara lui (în soare, alte planete etc.) elementele cu numere de masă A par apare în cantități mai mari ca cele impare, vecine în sistemul periodic al elementelor.

Nucleele dublu par au izotopi stabili, fără excepție. De multe ori printre aceste nuclee se găsesc 2 sau 3 izobari stabili, care diferă între ei prin două unități de sarcină, ca, de exemplu: ${}^{124}_{50}\text{Sn}$, ${}^{124}_{52}\text{Te}$, ${}^{124}_{54}\text{Xe}$. După cum s-a mai spus, numerele de masă impar sînt reprezentate printr-un singur izotop stabil. S-a ajuns, astfel, la concluzia că nu pot exista izotopi stabili cu numere de ordine consecutive. De exemplu, în următoarele perechi de izobari din sistemul periodic, situați în vecinătate, câte unul dintre ei este radioactiv (cel cu stea) ${}^{40}_{19}\text{K}^*$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{87}_{37}\text{Rb}^*$, ${}^{87}_{38}\text{Sr}$, ${}^{187}_{75}\text{Re}$, ${}^{187}_{76}\text{Os}^*$ etc.

Se cunosc trei excepții:



Este posibil ca unul din izobari să aibă o radioactivitate extrem de redusă, care nu poate fi decelată.

Prin studiul razelor cosmice s-au găsit noi particule ca mesonii, varitronii, protonii negativi etc.

Masa mesonilor este de 180 ori mai mare decât aceea a electronilor. Aceste particule sînt radioactive cu un timp de înjumătățire de numai câteva miimi de secundă și se transformă în electroni, pozitroni, probabil și în neutroni.

Studiul razelor cosmice este în curs, deschizînd perspective nebănuite.

182. METALOIZII

Partea a doua
METALOIZII

INTRODUCERE

Studiul elementelor din cadrul chimiei anorganice este normal să se facă pe baza sistemului periodic, în care elementele sînt așezate pe grupe, după asemănarea proprietăților lor chimice, asemănare ce se datorește unei structuri similare a straturilor exterioare de electroni. Se păstrează totuși vechea împărțire arbitrară, mai mult de ordin didactic, a elementelor, în metaloizi și metale.

Sînt considerate ca metale, 69 de elemente, ele avînd în stare solidă sau lichidă, o serie de trăsături comune, ca: luciu, conductibilitate electrică și termică, opacitate, insolubilitate în solvenți.

Un număr de 19 elemente — metaloizii — nu au luciu, sînt în general transparente, au conductibilitate termică și electrică mică, sînt solubile în solvenți. Datorită caracterului diametral opus al celor două grupe de elemente, ele au o pronunțată tendință de a se combina. În cazul în care elementele apar în două forme, cum sînt carbonul și arsenul, clasificarea pe considerentele de mai sus nu este netă.

Clasificarea după produșii de oxidare, oxizii, care în apă dau acizi sau baze, după cum provin de la metaloizi sau metale, este de asemenea inexactă. Oxizii unor metale tipice, ca aluminiul, de exemplu, se comportă ca acizi față de baze mai tari.

O clasificare pe baza naturii legăturilor chimice apare mai rațională. Legătura între combinațiile metaloizilor între ei este covalentă, în timp ce în combinațiile metalelor, legătura este electrovalentă sau ionică.

Capitolul XI

COMPONENTII APEI

HIDROGENUL : H

Gr. at.: 1,00797 ± 0,00001. Număr de ordine Z = 1, valența = 1

Istoric. În secolul al XVI-lea, Paracelsius îl descoperă trecînd vapori de apă peste fier înroșit și atacînd fierul cu acid sulfuric. Boyle îl prepară din metale și acizi în același fel, și, neavînd o aparatură adecvată pentru a-i determina natura chimică, îl denumește aer inflamabil. Studiul acestui gaz este reluat în 1781 de Cavendish, care îl indică, ca fiind un component al apei, iar mai apoi Lavoisier îi dă numele de hidrogen, adică generator de apă.

Starea naturală. Hidrogenul se găsește foarte răspîndit în natură atît în stare liberă, cît și combinat. În stare liberă se găsește în păturile superioare ale atmosferei. Atmosfera la nivelul mării conține însă puțin hidrogen, abia 0,00005% din volum. Aceasta se datorește densității lui mici, care îl obligă să se urce în păturile superioare ale atmosferei. Hidrogen liber se găsește în gazele vulcanice. De asemenea se formează în urma descompunerii fermentative a unor substanțe organice. Tot liber a fost recunoscut pe cale spectrală, în atmosfera soarelui, unde este componentul principal. Pe aceeași cale a fost recunoscut în atmosfera stelelor mai noi, unde se găsește alături de heliu.

Pe scoarța pămîntului este răspîndit sub formă de combinații cu alte elemente, în special cu oxigenul, sub formă de apă, care conține hidrogen circa 11% din greutate. Argila conține circa 15% hidrogen în greutate. Sub formă de combinații, cu carbonul, hidrogenul intră în compoziția petrolului, a diferitelor gaze naturale, în cărbuni de pămînt și în toate substanțele vegetale și animale.

Reacții de formare și procedee de obținere. Hidrogenul se poate obține pe diferite căi. Deoarece apa este combinația chimică cea mai importantă și mai ușor accesibilă a hidrogenului ne adresăm, în primul rînd, la aceasta, pentru a prepara acest element.

Prepararea constă din descompunerea apei prin metode fizice sau chimice:

Metode de laborator. 1) *Prin electroliza apei*, care este făcută bună conducătoare de electricitate, prin adaos de acizi sau baze, ca de exemplu: H_2SO_4 sau NaOH . Reacțiile, care au loc la electroliza acidului sulfuric sau

hidroxidului de sodiu, se petrec cu regenerarea acestor substanțe, pe socoteala apei, așa încît hidrogenul și oxigenul, formați la electrozi, provin din apă.

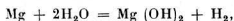
2) *Prepararea hidrogenului din apă cu ajutorul metalelor.* Metalele alcaline, de exemplu sodiul și potasiul, descompun apa la temperatura ordinară, dînd hidrogen și hidroxidul alcalin respectiv, de exemplu: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.

Reacția are loc cu degajare mare de căldură. În cazul potasiului, căldura degajată este așa de mare, încît hidrogenul se aprinde și arde cu flacără violetă, din cauza vaporilor de potasiu, care colorează flacăra în coloră a hidrogenului în violet pal. Dacă descompunerea apei s-ar fi făcut cu ajutorul sodiului, flacăra ar fi fost colorată în galben, din cauza vaporilor de sodiu.

Hidrogenul, obținut astfel, se află la început în stare monoatomică (sau stare născîndă), cu maximum de energie liberă și o mare reactivitate chimică. Deoarece fiecare corp tinde spre o stare de echilibru, stabilă, care corespunde la minimum de energie liberă, hidrogenul monoatomic, dacă nu are substanțe cu care să poată reacționa, se unește cu el însuși, formînd molecula de hidrogen, H_2 , care reprezintă forma cea mai stabilă.

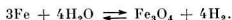
Calciul reacționează cu apa mult mai slab.

Magneziul la fel, așa încît în aceste cazuri apa trebuie încălzită:



Nici aluminiul nu reacționează cu apa rece. În schimb, în prezența a mici cantități de mercur (amalgam), atît magneziul cît și aluminiul reacționează cu apa rece.

Fierul descompune apa numai la temperatură ridicată, și anume, trecînd vaporii de apă peste fier înroșit (900°):



3) *Din hidruri* se poate obține hidrogen ca de exemplu: hidrura de calciu cu apa se descompune:



Pentru un mol de CaH_2 , respectiv 42 g, se obțin 4 g hidrogen, respectiv 44,8 l H_2 . Randamentul este bun, dar CaH_2 , denumită comercial și hidralit, este relativ scumpă. Metoda se întrebuintează în vederea obținerii de hidrogen curat.

4) *Prepararea hidrogenului din acizi și metale.* Multe metale reacționează cu acizii diluați formînd săruri și punînd în libertate hidrogen. Pentru a prepara cantități mai mici de hidrogen, necesare în laborator, se folosesc zinc și acid clorhidric:



Deosebit de comod, această reacție se execută în aparatul Kipp (fig. 85), unde se folosește zinc granulat și acid clorhidric diluat (1 : 2). Acest aparat are avantajul că putem produce hidrogen numai cînd avem nevoie, putînd opri funcționarea lui după dorință.

Aparatul Kipp se compune dintr-un vas *AB*, în care se introduce pîlnia *C*. În vasul *A* se introduc granule de zinc, prin orificiul *a*, care este apoi astupat cu un dop de cauciuc, străbătut de un tub de sticlă, prevăzut cu un robinet *c*. Pentru ca granulele de zinc să nu cadă din vasul *A* în *B*, se pune, în prealabil în vasul *A* o placă de cauciuc perforat, prin care străbate pîlnia *C*, pînă în fundul vasului *B*. Se toarnă acidul în pîlnia *C*, lăsînd robinetul *c* deschis, pînă cînd nivelul acidului ajunge să acopere granulele de zinc. Imediat ce zincul vine în contact cu acidul, se produce o degajare de hidrogen, care va ieși prin tubul de la orificiul *a*. Închidem acum robinetul *c*; gazul hidrogen, care continuă să se degajeze, se va aduna în vasul *A*, exercitînd o presiune asupra acidului, pe care îl silește să coboare în vasul *B*, și de acolo să urce în pîlnia *C*, întreprînd, în acest fel, contactul dintre metal și acid. Cînd avem nevoie de hidrogen, nu avem decît să deschidem robinetul *c*.

Reacția chimică, ce se produce, indiferent de metalul întrebuintat, este următoarea:



sau



fiecare atom metalic pierde 2 electroni, care neutralizează cele două sarcini pozitive ale hidrogenului din acizi. În felul acesta, metalul rămîne încărcat pozitiv, iar atomii de hidrogen rezultați se unesc între ei, formînd molecula de hidrogen:



Atacarea metalelor de către acizi depinde de electroafinitatea pe care o au și de locul ce-l ocupă în seria tensiunilor.

Hidrogenul, produs astfel, este impur fie datorită impurităților pe care le conține acidul, fie impurităților conținute de metal. Astfel, dacă acidul sau zincul conțin arsen, va rezulta din reacție hidrogen arseniat. Dacă se întrebuintează drept metal oțel sau fontă, care conțin și fosfuri, sulfuri,

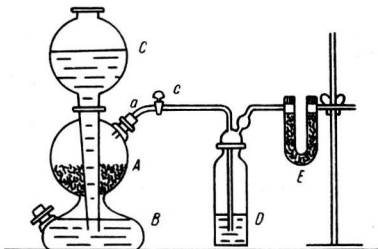
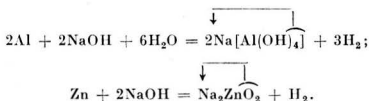


Fig. 85. Aparat Kipp cu vas spălător pentru gaz și tub cu substanță pentru uscare a gazului.

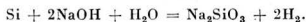
siliciuri și carbură de fier, vor rezulta și hidruri gazoase PH_3 , AsH_3 , SiH_4 , H_2S și hidrocarburi. Hidrogenul poate fi purificat de hidruri prin distrugerea acestora, prin spălare, într-o soluție de permanganat de potasiu sau azotat de argint, sau pe cale uscată trecându-se amestecul gazos peste cupru metalic, la 500° când cuprul reține P, As, Si, S rezultate în urma descompunerii hidrurilor. Hidrocarburi se descompun mai greu, trecind gazul peste fier încălzit la 800° , când se formează cementita Fe_3C .

5) *Prepararea hidrogenului din hidroxizi alcalini și unele elemente.* Metalele aluminiu și zinc descompun la temperatura ordinară hidroxizii alcalini după reacțiile:

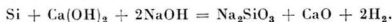


Se formează aluminat de sodiu, respectiv zincat de sodiu. Hidrogenul preparat după aceste metode este mai curat decât cel preparat din aceleași metale și acizi.

În același mod însă la cald, reacționează și siliciul:



În loc de siliciu se poate utiliza ferosiliciul care este mai ieftin, iar în loc de hidroxid de sodiu se poate folosi calce sodată:



Încălzit într-un singur punct, acest amestec arde mai departe cu degajare puternică de hidrogen.

Hidrogenul obținut prin acest procedeu este foarte curat.

Metode tehnice de preparare a hidrogenului. 1) *Obținerea hidrogenului din apă prin electroliză* (fig. 86).

Se utilizează o soluție de NaOH 30% și catodi de fier. Deasupra băii se pune un strat de ulei de parafină, pentru a feri hidroxidul de sodiu de carbonatare cu bioxidul de carbon din aer.

Hidrogenul se separă în compartimentul catodic, care este izolat de cel anodic prin diafragme de azbest, ce împiedică difuziunea substanțelor. Deoarece difuzează totuși cam 1% oxigen, impurificând hidrogenul, se trece gazul peste azbest platinat, pentru purificare; oxigenul se combină cu o parte din hidrogen dând apa care se condensează la răcire.

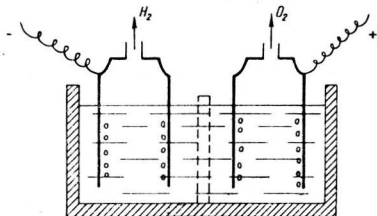
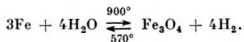


Fig. 86. Schema băii de preparare electrolitică a hidrogenului.

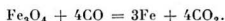
Purificarea se mai poate face trecînd amestecul de gaze peste magneziu la 500° , cînd oxigenul este reținut ca oxid de magneziu.

Tot electrolitic se obține hidrogen și ca produs secundar la electroliza clorurii de sodiu sau a altor cloruri alcaline.

2) *Obținerea hidrogenului pe cale chimică din apă* se face trecînd vapori de apă peste fier înroșit la 900° :

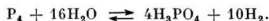


Este metoda Delwiche-Fleischer. După cum se vede, reacția este reversibilă sub 570° , încît pentru a obține un randament bun este necesară o încălzire la 900° . Pentru regenerarea fierului se trece peste oxidul de fier format un curent de oxid de carbon:



În fig. 87 se vede un dispozitiv ce utilizează această metodă.

Alt procedeu se bazează pe următoarea reacție:

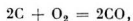


Se lucrează în felul următor: vaporii de fosfor sînt aduși în contact cu vapori de apă la $400\text{--}600^{\circ}$, în prezență de catalizator. Temperatura ridicată este indispensabilă pentru a se deplasa echilibrul de la stînga la dreapta.

Hidrogenul se mai obține industrial, trecînd *vapori de apă peste cărbune înroșit*, la temperatura de 1050° :

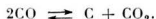


Reacția este endotermă încît procesul de obținere a CO este frînat, fiind necesară dublarea reacției cu un proces de ardere:



ceea ce duce la mărirea cantității de oxid de carbon. Acest lucru se face fie succesiv, fie prin procese bine reglate.

Dacă temperatura este mai joasă, se obține și bioxid de carbon, din cauza echilibrului:



Gazele ce se obțin conțin în general un amestec de CO, CO_2 , H_2 și H_2O . Trecînd oxidul de carbon peste catalizator (Fe_2O_3) la 350° , aproape întreaga cantitate (pînă la 0,001%) este transformată în bioxid de carbon:

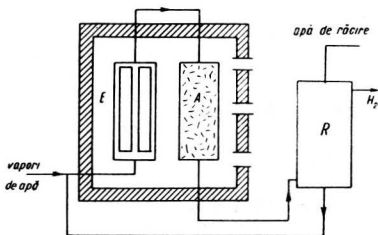
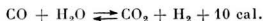


Fig. 87. Schema instalației pentru obținerea hidrogenului pe cale chimică în apă.

Oxidul de carbon, în urme, este reținut într-o soluție alcalină de format de cupru sau de clorură cuproasă amoniacală.

Procedeul are avantajul că, din produse ieftine, cărbune și apă, se poate obține gazul de apă, care conține el însuși hidrogen și poate fi folosit, ca atare, în diferite sinteze, sau se separă produsele obținute.

3) *Prepararea hidrogenului din hidrocarburi prin descompunere termică.* Primii termeni ai seriilor de hidrocarburi, încălzite la temperaturi suficient de ridicate, se descompun în elemente. De exemplu: CH_4 se descompune pe la 1100° :



Etanul la 800° etc.

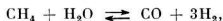
Dar în afară de aceste reacții, se mai petrec și altele, ducând la diferite hidrocarburi mai complicate. Gazul de iluminat și gazul de cocserie, care se obțin prin distilarea uscată a cărbunilor de pământ în retorte, la temperatura de circa 1000° conțin, pe lângă alte gaze, până la 60% hidrogen, care poate fi separat prin diferite procedee.

În afara hidrogenului, gazele mai conțin CO_2 , CO , H_2S , etan 2%, etilen 0,7%, benzen etc.

Procedeele de separare frecvente sînt procedeul Claude și procedeul Linde.

După primul se obține, în urma unei serii de condensări la temperaturi joase, propilen, etan, etilen, metan, oxid de carbon și o parte de azot, rămînînd hidrogen care conține azot și puțin oxid de carbon. Deoarece oxidul de carbon e dăunător catalizatorilor, din cauza disociației lui $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$, se scade concentrația acestuia pînă sub 0,1%, prin transformarea lui în CH_3OH (alcool metilic), sub acțiunea hidrogenului sub presiune și în prezență de catalizatori corespunzători. Alcoolul format se condensează prin răcire.

Lichidele obținute se utilizează în diverse scopuri; oxidul de carbon la sinteza alcoolului metilic, etilena la prepararea alcoolului etilic. Metanul este descompus sub acțiunea vaporilor de apă la 1100° , în prezență de catalizatori (nichel, ferocrom):



amestec utilizat la sinteza alcoolului metilic.

La 300° :



Bioxidul de carbon rezultat este reținut, fiind trecut printr-o serie de camere ce conțin oxid de calciu sau de magneziu.

În procedeul Linde, gazul purificat este spălat în azot lichid, obținut prin lichiefierea aerului. Azotul lichiefiază celelalte gaze cu excepția H_2 și N_2 și dă restul de azot, pentru a obține amestecul $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$, necesar sintezei amoniacului. Procedeul acesta este din ce în ce mai utilizat (Casale, Fauser).

Proprietăți fizice. Hidrogenul este un gaz fără culoare, fără miros și fără gust. Este cel mai ușor dintre toate gazele. Un litru de hidrogen la 0° și 760 mm de mercur presiune cîntărește 0,089987 g fiind de 14,4 ori mai ușor decît aerul.

Este greu de lichefiat. Hidrogenul lichid este incolor avînd densitate mică de 0,070. Fierbe la $-252,7^{\circ}\text{C}$ și se solidifică la $-258,1^{\circ}\text{C}$.

Se dizolvă puțin în apă, abia 2% în volume: 1 litru de apă la 15°C și presiunea atmosferică dizolvă 20 cm^3 de hidrogen. Nu se dizolvă în cauciuc, lucru important, cînd hidrogenul e utilizat la umplerea baloanelor captive. În schimb se dizolvă în unele metale ca, de exemplu: nichel, platin, paladiu. Cea mai mare cantitate e absorbită de paladiul fin divizat care îl absoarbe pînă la 850 ori volumul său. Așa se explică de ce aceste metale, în stare fin divizată, sînt folosite drept catalizatori de hidrogenare.

Alte metale nu-l dizolvă deloc, ca de exemplu: Ag. Trebuie ținut seama de solubilitatea hidrogenului în fier și cupru, cînd se toarnă piese din aceste metale, deoarece hidrogenul cu urmele de oxid din metalul respectiv, vor da apă, care provoacă goluri sau crăpături în piese. De asemenea, trebuie ținut seama de proprietatea pe care o are hidrogenul de a străbate prin metale încălzite atunci cînd se alege materialul necesar aparaturii în care se lucrează cu hidrogen la temperaturi ridicate și presiuni mari, cum e cazul la sinteza amoniacului.

Ca o consecință a densității mici a hidrogenului, moleculele lui se mișcă mai repede decît la alte gaze; de aceea hidrogenul are cea mai mare viteză de difuziune, adică se răspîndește mai repede în spațiu, străbate mai repede prin substanțele poroase sau crăpături ale vaselor etc.

Viteza de difuziune a unui gaz este invers proporțională cu rădăcina pătrată a greutății moleculare a gazului. De aceea, vitezele de difuziune a două gaze sînt invers proporționale cu rădăcinile pătrate ale ponderilor lor moleculare:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}.$$

Hidrogenul, fiind cel mai ușor dintre toate gazele, va difuza cel mai repede printr-un perete de porțelan poros. Acest lucru se demonstrează ușor cu un dispozitiv ca cel din figura 88.

Un vas de porțelan poros *a* este astupat cu un dop străbătut de un tub cufundat într-un pahar cu apă colorată. Deasupra vasului de porțelan poros se așază un clopot de sticlă *C*.

Se introduce sub clopotul de sticlă hidrogen de la un aparat Kipp. Hidrogenul se va aduna în clopotul *C* și va difuza și în vasul poros *a*. Cum hidrogenul difuzează mai repede în vasul poros, decît poate ieși aerul, se va naște o presiune în vas, care se transmite prin tubul de sticlă în paharul cu apă colorată, unde va avea loc o barbotare de aer.

Dacă acum ridicăm și îndepărtăm clopotul de sticlă, fenomenul are loc invers. Hidrogenul va difuza din vasul poros în afară mai repede decît poate

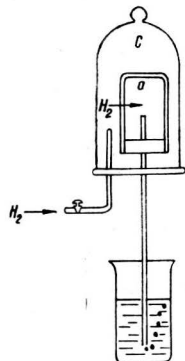
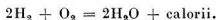


Fig. 88. Dispozitiv pentru punerea în evidență a difuziunii hidrogenului prin pereți poroși.

întra aerul. În vasul poros se naște un vid care se traduce printr-o urcare a lichidului colorat în tubul de legătură.

Hydrogenul are conductibilitatea termică cea mai mare dintre toate gazele. Acest lucru se datorește faptului că el are căldura specifică cea mai mare dintre toate gazele: 6,83 cal/mol.

Proprietăți chimice. Hydrogenul aprins în aer arde cu o flacără albăstruie palidă, foarte fierbinte și produce vapori de apă, prin combinarea lui cu oxigenul din aer, conform cu reacția:



Formarea apei prin arderea hidrogenului cu oxigenul din aer se poate pune în evidență ținând deasupra flăcării un clopot de sticlă, pe care se vor condensa vaporii, aburind clopotul.

Un amestec de hidrogen și oxigen poate să stea multă vreme în contact la temperatură ordinară, fără să se combine. E suficient însă să încălzim într-un punct acest amestec cu o flacără, sau printr-o scînteie electrică, pentru ca reacția de combinare să aibă loc. Din cauza cantității mari de căldură degajată, reacția se transmite și în alte puncte. Viteza de reacție, crescînd cu temperatura și vaporii de apă rezultați, fiind dilatați prin căldură, reacția ia un caracter exploziv. De aceea, amestecul de hidrogen și oxigen se mai numește și „gaz detonant“.

Reacția de combinare a hidrogenului cu oxigenul poate să se producă și la temperatura ordinară, atunci cînd e catalizată de buretele de platină sau paladiu.

Ca urmare a formării de amestecuri explozibile ale hidrogenului cu aerul, trebuie luate precauții cînd vrem să aprindem hidrogenul produs în aparate Kipp. Pentru a nu risca o întoarcere a flăcării prin tuburile de legătură și o explozie a întregului aparat, se face aprinderea separată a unei cantități de hidrogen, în eprubete.

Numai cînd ne convingem că toată cantitatea de aer a fost gonită din aparat, abia atunci putem aprinde hidrogenul la capătul tubului de degajare.

Dacă hidrogenul se amestecă cu oxigenul necesar arderii, numai în momentul aprinderii, atunci arderea se face liniștit; acest lucru se realizează prin conducerea gazelor prin tuburi concentrice, asemănătoare celor de la aparatele de sudură cu acetilenă. Hydrogenul se conduce prin tubul exterior, iar oxigenul prin cel interior. Flacăra obținută în acest fel este foarte caldă, putînd atinge temperatura de 2700°C. Un astfel de suflător se numește suflător oxihidric și se utilizează pentru tăiatul și lipitul metalelor mai greu fuzibile. În caz că se folosește în suflător aer în loc de oxigen, atunci temperatura flăcării atinge cam 2000°C, deoarece căldura dezvoltată se repartizează și cantității mari de azot, care se găsește în aer și care nu ia parte în reacție, astfel că temperatura flăcării scade.

În afară de combinarea sa directă cu oxigenul, datorită mării afinități de combinare, hidrogenul poate scoate oxigenul din combinațiile sale, formînd apă și punînd în libertate elementul care a fost combinat cu oxigenul.

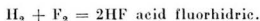
Această luare de oxigen de la alte substanțe se numește *reducere*, iar substanțe sau elemente ca hidrogenul, care iau oxigenul se numesc *reducători*. Așa, de exemplu, dacă se conduce hidrogen peste oxid de cupru încălzit la 125—140°C, hidrogenul se combină cu oxigenul oxidului de cupru, formînd apă și, în loc de oxid de cupru negru, rămîne pulbere de cupru metalic. Reacția se petrece conform ecuației:



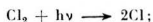
Astfel hidrogenul, la presiune normală, reduce la cald un număr de oxizi metalici, ca, de exemplu: de fier, de nichel, de cobalt, de plumb, de argint etc. Alți oxizi sînt reduși mai greu sau chiar deloc, de către hidrogenul molecular chiar la temperaturi mai mari și sub presiune (exemplu: Na_2O , CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , B_2O_3).

Hidrogenul se combină și cu alte elemente, mai ales la temperaturi ridicate sau la lumină. Combinarea elementelor e favorizată în unele cazuri de catalizatori.

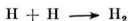
Hidrogenul se combină direct cu majoritatea metaloizilor, în condiții deosebite, de la caz la caz, dînd combinații care vor fi studiate la elementele respective. Așa, de exemplu: se combină cu halogenii. Reacționează chiar în stare lichidă cu fluorul solid la -252° :



Cu clorul se combină la temperatura ambiantă la lumina difuză; la întuneric nu se produce reacția. Fotonul luminos sparge molecula de clor în atomi de clor, care reacționează cu hidrogenul:



Este suficient un foton pentru a se forma pînă la 100 000 de molecule de acid clorhidric. Acesta este un exemplu de reacție în lanț. Există și alte posibilități cînd gazele sînt rare:



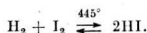
sau



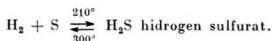
cînd reacția înlănțuită se stinge.

Cu bromul reacționează numai la încălzire și iluminare puternică. Cu iodul, randamentul optim de obținere al acidului iodhidric este la temperatura de 445° , cînd se formează 79% acid iodhidric.

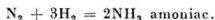
La o temperatură mai ridicată, acidul iodhidric disociază termic și duce la scăderea randamentului:



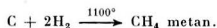
De asemenea, se combină cu sulful, selenul, telurul, de exemplu:



Cu azotul, combinarea se face la temperaturi mai ridicate și la presiune mărită în prezența de catalizatori:



La fel cu carbonul:



La temperatura arcului electric dă hidrocarburi nesaturate C_2H_2 . În general, hidrurile metaloizilor și semimetalelor sînt gazoase sau ușor volatile.

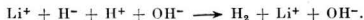
Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase reacționează cu hidrogenul cam în jurul temperaturii de 300° , dînd hidruri care au caracter de săruri; sînt albe și greu fuzibile.

Celelalte metale, în special Fe, Ni, Co, dau și ele hidruri, numite hidruri metalice. Acestea se apropie prin caracterul lor de aliaje.

Hidrurile se împart în:

- hidruri saline;
- hidruri interstițiale;
- hidruri gazoase, moleculare.

Hidrurile saline dau următoarele elemente: Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. Ele se obțin încălzind metalul într-un curent de hidrogen. Sînt albe-cristaline, cu puncte de topire și fierbere ridicate, apropiate de ale halogenurilor respective. Cea mai stabilă este LiH. Au caracter polar, aproape ionic, hidrogenul fiind ionul negativ. Prin electroliza topiturii de LiH se obțin ioni de Li^+ și H^- . Aceasta explică instabilitatea acestor substanțe în apă, în care există ionii H^+ și OH^- . Ionii H^- și H^+ nu pot exista împreună, încît, final, rezultă hidroxidul de litiu:



Aceste hidruri sînt utilizate ca reducători, în special în sinteze organice.

Hidrurile interstițiale corespund metalelor de trecere din sistemul periodic. Sînt combinații în care atomii străini se pot intercala în rețeaua metalică fără a o deforma.

Posibilitatea de a ocupa golurile din rețeaua metalică este accesibilă numai atomilor cu volum mic ca H, B, C, N. Raza maximă, care permite ocuparea în golurile tetraedrice, este de $0,41 \text{ \AA}$, iar în cele octaedrice de $0,59 \text{ \AA}$. Hidrogenul intră în rețeaua tetraedrică și, cînd toate golurile ar fi ocupate, atomii de hidrogen s-ar afla în număr dublu față de cei ai metalului, MeH_2 . Dacă hidrogenul ocupă numai jumătate din locuri, hidrurile obținute vor fi de tipul MeH , iar dacă ocupă un sfert din locuri, de tipul Me_2H . În sfîrșit se pot ocupa și numai cîteva locuri la întîmplare. Se vede

că nu este vorba de molecule de hidruri care să corespundă valențial metalului respectiv și grupei căreia îi aparține. Hidrurile interstițiale au caracter de aliaje (Pd H_2) și sînt colorate, în general, în negru.

Hidrurile gazoase sau moleculare dau elementele:

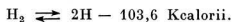
B	C	N	O	F
	Si	P	S	Cl
	Ge	As	Se	Br
	Sn	Sb	Te	I
	Pb	Bi	Po	

Aceste hidruri, în toate stările de agregare, au formule moleculare bine stabilite. În stare solidă, mai mult sau mai puțin stabile, toate prezintă rețele moleculare. Sînt substanțe polare, forțele de atracție dintre molecule fiind de tip Van der Waals. În general au puncte de topire și fierbere scăzute; mai ridicate au cele ale P, O, N, din cauza asociației moleculare. Stabilitatea acestor substanțe scade de sus în jos în grupă. Tendința de a forma covalențe crește cu sarcina atomului central și cu cît este mai mică raza acestui atom. Formula lor generală este A H_{8-n} în care n este numărul electronilor de valență. Aceste hidruri au deci un înveliș electronic de gaz inert și sînt incolore sau slab colorate.

Cea mai mare putere de reacționare o are hidrogenul, atunci cînd se află în stare atomică. În această stare se află în momentul cînd se formează, de exemplu, la prepararea electrolică, cînd se formează la catod; sau dacă se obține din zinc și acid clorhidric, în momentul cînd se formează la suprafața de contact a acidului cu zincul. După un timp foarte scurt, doi atomi de hidrogen se vor întîlni și vor forma molecula de hidrogen. Activitatea mărită a hidrogenului în „stare născîndă” se explică prin aceea că aici nu reacționează moleculele de hidrogen, ci atomii acestuia. Dacă se găsește o substanță, chiar în locul degajării atomilor, capabilă să reacționeze cu aceștia, atunci o astfel de reacție se și întîmplă fără o formare prealabilă de molecule. O soluție de KMnO_4 sau $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sînt reduse de H atomic, nu însă și de cel molecular.

Arsenul e scos din combinațiile lui și transformat în AsH_3 hidrogen arse-niat. La fel stibiul.

Hidrogen, în stare atomică, se produce și sub acțiunea temperaturilor ridicate. Molecula de hidrogen se disociază în atomi:



Gradul de disociere, la presiunea atmosferică, este următorul, la diferite temperaturi:

Temperatura absolută 2 000° 2 500° 3 000° 3 500° 4 000° 5 000°.

Gradul de disociere 0,088 1,31 8,34 29,6 63,9 95,8.

Pentru a obține hidrogen în stare atomică (în stare gazoasă), se suflă un curent de hidrogen molecular într-un arc voltaic cu electrozi de wolfram. Dacă curentul de gaz ce conține hidrogen atomic este îndreptat către o suprafață metalică așezată la mică distanță de arc voltaic, atunci, datorită unirii

atomilor în molecule, toată energia de combinare a acestora este cedată metalului care se încălzește foarte mult. În acest fel, se pot atinge temperaturi mai mari de 3 500°. În modul acesta pot fi topite wolframul (3 400°C), tantalul (2 800°C), bioxidul de thoriu etc.

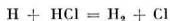
Această flăcără mai are și alt avantaj. Nu conține nici carbon și nici oxigen, de aceea se aplică la sudarea metalelor și oțelurilor speciale, greu de sudat altfel. Sudura autogenă se face ușor, deoarece toți oxizii de pe suprafața metalelor sînt reduși.

Hidrogenul atomic are proprietăți reducătoare deosebite. El reduce toți oxizii, chiar și Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , care nu pot fi reduși cu hidrogen molecular.

Se combină chiar la temperatura ordinară cu multe elemente cu care hidrogenul molecular la aceeași temperatură nu reacționează. De exemplu, cu Cl, Br, I, O, S, P, As și Sb.

Hidrogenul atomic poate acționa asupra substanțelor organice nesaturate, cînd are loc o hidrogenare.

Hidrogenul atomic reacționează cu acizii halogenați după reacția:



Cum se vede din reacție, unirea atomilor de hidrogen pentru a da molecule de hidrogen este accelerată de prezența acidului halogenat.

După cum s-a amintit înainte, hidrogenul în stare născîndă este un puternic reducător. Această putere de reducere este mare mai ales în mediu alcalin. În mediu alcalin, azotații sînt reduși la amoniac. Metalul, cu ajutorul căruia se obține hidrogen, are, de asemenea, un rol important. De exemplu cu o catodă de argint, azotații sînt reduși la azotiți. Cu amalgam de sodiu se obțin hipoazotiți, iar cu zinc, aluminiu, siliciu se obține amoniac.

Întrebuințările hidrogenului. Hidrogenul a devenit un gaz cu deosebită importanță industrială. Cantități foarte mari sînt utilizate azi pentru sinteza amoniacului, din N și H, care se folosește ca atare, sau se folosește la fabricarea sărurilor de amoniu sau la fabricarea acidului azotic.

Hidrogenul e folosit, apoi, în industrii organice, ca agent reducător sau de hidrogenare, de exemplu: la sinteza alcoolului metilic prin hidrogenarea CO. Prin hidrogenarea cărbunilor, petrolului și gudroanelor se obțin benzine sintetice. Naftalina se hidrogenează pentru a se obține solvenți importanți. Prin hidrogenare se obțin grăsimi solide din uleiuri grase naturale.

De asemenea, mai este utilizat la obținerea acidului cianhidric și în special a acidului clorhidric pur, zis de sinteză. Ambele elemente, necesare sintezei acidului clorhidric, se obțin în timpul electrolizei soluțiilor apoase de NaCl, cînd se formează NaOH. Hidrogenul e folosit în suflătorul oxihidric pentru topirea, tăierea sau lipirea unor metale sau aliaje speciale cu puncte de topire ridicate, precum și la prelucrarea cuarțului topit. Umplerea baloanelor cu hidrogen are azi o importanță numai în studii de meteorologie.

Azi începe să se pună, din ce în ce mai insistent, problema folosirii hidrogenului, în calitate de combustibil, la motoarele cu ardere internă, unde ar

prezenta avantaje deosebite, deoarece produsele de ardere nu sînt toxice și nu produc coesificări în cilindri, micșorînd uzura acestora.

În comerț, hidrogenul se găsește sub formă de gaz comprimat în tuburi de oțel și provine, în general, din electroliza apei.

Izomeria hidrogenului molecular. Hidrogenul molecular prezintă o izomerie, ortohidrogen și parahidrogen.

Varietățile s-au descoperit studiindu-se variația intensității liniilor în spectrul molecular al hidrogenului, precum și variația căldurii specifice.

S-a observat că, la temperatură joasă, căldura specifică a hidrogenului gazos, gaz biatomic, este cu mult mai mică decît ar rezulta din teoria cinetică a gazelor. Pe de altă parte, în molecula de hidrogen, fiecare nucleu al celor doi atomi este animat de o mișcare de rotație în jurul axei, molecula avînd deci un moment magnetic (spin nuclear). Spectrele unor molecule identice, precum și proprietățile lor fizice diferă, deși în mică măsură, atunci cînd spinii lor nucleari nu sînt identici.

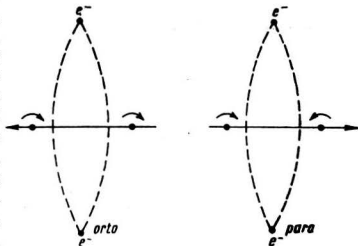


Fig. 89. Izomeria moleculei de hidrogen.

Cînd spinul este paralel, molecula există sub formă de ortohidrogen, iar cînd spinul nuclear este antiparalel, sub formă de parahidrogen (fig. 89). Fenomenul a fost observat la studiul spectrului de rotație al hidrogenului. S-au obținut două genuri de linii spectrale, unele mai intense, care se datoresc ortohidrogenului, specie moleculară care se găsește în cantitate mai mare, și altele mai puțin intense, datorite parahidrogenului. Raportul dintre cele două specii în hidrogenul obișnuit este de 3 : 1. În stare perfect curată, parahidrogenul este stabil numai la temperatură foarte joasă. La temperatură mai înaltă, acesta se transformă, îmbogățindu-se în forma orto. Nu se poate obține forma orto curată, oricît s-ar mări temperatura, îmbogățirea mergînd pînă la un amestec de 1/4 parahidrogen și 3/4 ortohidrogen. Transformarea poate fi accelerată prin presiune, prin acțiunea atomilor liberi de hidrogen:



prin prezența moleculelor și ionilor paramagnetici (Mn^{++} , Er^{+++}).

Parahidrogenul este mai volatil decît ortohidrogenul, are o tensiune de vapori mai mare ca a hidrogenului obișnuit și fierbe la $-252^{\circ},871$ (cel obișnuit fierbe la $-252^{\circ},754$).

Acest fel de izomerie moleculară se observă la toate moleculele biatomice, cu condiția ca, greutatea lor atomică să nu fie divizibilă prin 4 (se găsește la ^2_1D , nu însă la $^{16}_8\text{O}$).

Izotopii hidrogenului. În hidrogenul obișnuit, de care am vorbit pînă acum, se găsește un izotop al hidrogenului, *hidrogenul greu*, care are greutate atomică 2; din această cauză a fost numit *deuterium*, avînd simbolul D. Se găsește în proporție cam de 0,02% în hidrogenul obișnuit.

A fost descoperit de Urey în anul 1932, la studiul spectrului optic al hidrogenului, prin distilarea fracționată la -253° , a 6 l hidrogen lichid, reziduul gazos supunîndu-l descărcărilor electrice. Pe lângă liniile cunoscute ale hidrogenului, s-au observat și linii distincte mai slabe a căror poziție corespunde cu acelea pe care teoria lui Bohr le atribuie unui izotop al hidrogenului cu masa 2. Proporția dintre cei doi izotopi, în urma studierii intensității liniilor spectrale, este aproximativ de 1/4000.

În hidrogenul obișnuit coexistă cele trei forme:

D_2 (deuterium), H_2 (protium) și HD, care se află în echilibru:



Proprietățile deuteriului, comparativ cu ale hidrogenului, sînt:

Pt	H_2 13°,98 K	D_2 18°,7 K
Pf	20°,4 K	23°,6 K
căld. top.	28 cal.	47 cal.
căld. vap. la 20°K	0,109 cal.	0,302 cal.

La temperatură ordinară, valoarea constantei de echilibru este de 33; ținînd cont de acest lucru, s-a calculat că la temperatura ordinară, hidrogenul obișnuit conține 99,98% H_2 și numai 0,02% D_2 . S-a reușit totuși să se obțină D_2 pur din amestecul de izotopi, prin metoda difuziunii prin pereți poroși. Hertz utilizează, în acest scop, 48 tuburi de argilă prin care izotopii trec cu viteza invers proporțională cu rădăcina pătrată a greutateilor lor moleculare.

În afară de aceasta, prin acțiunea scînteilor electrice se produce o separare a moleculelor de HD, în H_2 și D_2 ; mai simplu, deuteriu se poate obține prin electroliza apei grele.

S-au preparat o serie de substanțe cu deuteriu, care au interes în special în biologie. Reacțiile cu deuteriu sînt mult mai încete decît cele cu hidrogen (de exemplu cu halogenii).

Apa grea este cea mai importantă combinație a deuteriului.

Se cunosc, ca apă, următoarele forme care se găsesc în natură în procente date mai jos:

H_2O^{16}	99,76%	HDO^{18}	0,000064%
H_2O^{18}	0,17%	HDO^{17}	0,000012%
H_2O^{17}	0,037%	D_2O^{16}	0,000003%
HDO^{18}	0,0322%	$D_2O^{18} + D_2O^{17}$	0,000001%

În stare pură s-au separat numai D_2O^{16} și H_2O^{16} .

În natură se observă o anumită separare a acestor forme, o îmbogățire în anumite condiții în forma grea. Apa oceanelor, ghețurile polare sînt mai bogate în D_2O .

Cea mai bogată este apa lacurilor sărate supuse la evaporări intense (Marea Moartă).

În modul cel mai simplu se prepară apa grea prin electroliza apei obișnuite. Îmbogățirea este posibilă datorită deosebirii supratensiunilor dintre hidrogen și deuteriu. Factorul de îmbogățire ($S = \frac{H}{D}$) depinde de materialul catodic și de scăderea temperaturii.

După cum se vede în figura 90, celula are anodul din Pt, iar catodul din Ni și este răcită cu apă. Electroliul este o soluție de KOH (3g), iar

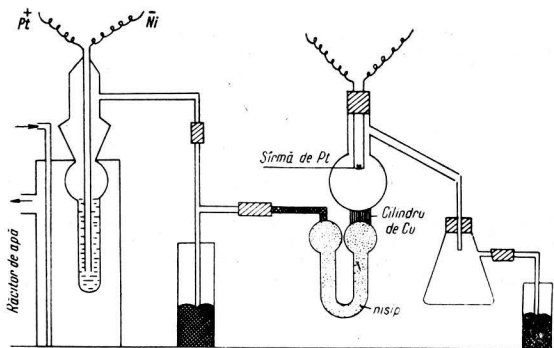


Fig. 90. Schema instalației pentru prepararea apei grele.

intensitatea curentului întrebuințat, de 8 A. Gazul exploziv, care se degajă e trecut printr-un tub de siguranță (umplut cu nisip și care are la partea superioară un cilindru de cupru), apoi, peste o sîrmă de platină incandescentă unde arde, dînd apă.

Deoarece apa mai conține cantități însemnate de D_2O , este condensată într-un refrigerent și se colectează într-un vas.

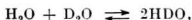
În tabelul de mai jos sînt date cîteva constante tipice ale apei obișnuite și ale apei grele:

Proprietăți	H_2O	D_2O
Densitate la 20°	0,9980	1,1051
Punct de topire	$-0^\circ,0014$	$3^\circ,80$
Punct de fierbere	$99^\circ,99945$	$101^\circ,42$
Temp. cores. dens. max.	$3^\circ,98$	$11^\circ,6$
Căldura specifică (15°)	0,99999 cal.	1,03 cal.
Căldura de topire molară	1453 cal.	1523 cal.
Indice de refracție (20°)	1,33300	1,32844
Constanta dielectrică	80	81,5

La 225°, tensiunea de vapori a apei este egală cu aceea a apei grele; sub această temperatură, apa obișnuită are tensiunea de vapori mai mare, iar deasupra acestei temperaturi apa grea este aceea care are tensiunea de vapori mai mare.

Solubilitatea sărurilor, în general, este mai mică în apă grea; de asemenea și conductibilitatea electrică; aceasta din cauza vitezei de migrare a ionilor care e mai mică în apă grea. Reacțiile chimice au loc mai încet în apa grea.

În amestecul de H_2O și D_2O există și HDO :



care însă nu a putut fi obținută și care ar avea o comportare între apa obișnuită și cea grea, aproape la mijloc (dedusă din comportarea fizico-chimică a amestecurilor de H_2O și D_2O , după legea amestecurilor).

Apa grea are o acțiune biochimică deosebită, influențind puternic procesele vitale ale organismelor vegetale și animale.

Peștii mor după câteva ore în apa grea, iar semințele de tutun nu încolțesc. Șoarecii mor de asemenea în câteva zile, dacă li s-a înlocuit în parte apa obișnuită cu apa grea.

Apa grea este utilizată în studii biologice; modern, ca moderator în pilele nucleare.

Al treilea izotop al hidrogenului este *hidrogenul supra-greu sau tritium* cu simbolul T; are greutatea atomică 3 și nu se găsește în hidrogenul obișnuit. Spre deosebire de ceilalți izotopi ai H, care sînt stabili, tritiul este radioactiv (emite particule β) și se obține pe cale artificială prin bombardarea litiului cu neutroni în pilele atomice sau prin alte reacții nucleare.

OXIGENUL : O

Gr. at.: 15 9994 $\pm$ 0,0001. Număr de ordine $Z = 8$, valență = 2

Istoric. A fost descoperit de Priestley în anul 1774, prin descompunerea oxidului roșu de mercur, la încălzire. Înainte a fost separat, dar neidentificat, de Scheele, în 1772, prin descompunerea bioxidului de mangan cu acid sulfuric.

Lavoisier studiază aprofundat acest element și rolul chimic în ardere, denumindu-l în 1781, oxigen sau născător de oxizi.

Starea naturală. Oxigenul se găsește în natură atât liber, cît și combinat. Liber se găsește în aer, unde este un component principal. Aerul atmosferic uscat conține 20,9% volume de oxigen sau 23,34% în greutate.

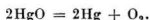
Oxigenul combinat se găsește în apă circa 89% în greutate, în nisipul obișnuit circa 53%, argilă circa 65%, în diferiți acizi, silicați și diferite alte minereuri. De asemenea, se găsește în multe substanțe organice din regnul vegetal și animal. Organismul uman conține circa 65% oxigen.

Cantitatea de oxigen liber, care se găsește în atmosferă, a fost evaluată la 10^{15} tone. Deși cifra pare impresionantă, totuși nu reprezintă decît 0,001 din totalul oxigenului existent, în scoarța pămîntului. Totalitatea oxigenului din scoarța pămîntului, apă și aer se ridică pînă la 49,5% în greutate.

Deci, aproape jumătate din cantitatea elementelor din aceste învelișuri ale pământului, accesibile omului, este oxigen, așa încît, pe drept cuvînt se poate spune că este cel mai răspîndit element de pe globul terestru.

Prepararea oxigenului prin metode de laborator.

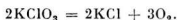
1. **Pe cale uscată.** 1) *Prin încălzirea oxidului roșu de mercur:*



Metoda are importanță mai mult istorică.

Și alți oxizi superiori ai metalelor se descompun prin încălzire: PbO_2 , CrO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , BaO_2 .

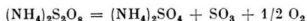
2) *Prin calcinarea cloratului de potasiu la 350°:*



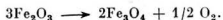
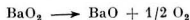
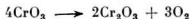
Această reacție de descompunere este catalizată de diferiți oxizi metalici, mai ales de piroluzită (bioxid de mangan: MnO_2).

Cloratul de potasiu calcinat singur se descompune încet și neregulat. Bioxidul de mangan ușurează această descompunere, reacția avînd loc la o temperatură mai joasă și decurge și mai regulat. Singura precauție ce trebuie luată este ca, în cele două substanțe care se amestecă, să nu avem substanțe organice, deoarece acestea, arzînd brusc cu oxigenul ce se dezvoltă, pot da explozii, uneori periculoase.

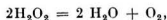
3) *Tot prin calcinare se descompun și alte săruri, ca, de exemplu: NaNO_3 , persulfati, perclorați, permanganati, percarbonați etc.:*



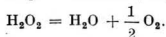
4) *Descompunerea oxizilor superiori:*



2. **Pe cale umedă.** 1) *Prin descompunerea catalitică a apei oxigenate, cu ajutorul piroluzitei.* Metoda este deosebit de comodă. Deoarece descompunerea se face la rece, conform cu reacția:

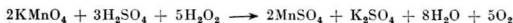


la fel se descompun peroxizii alcalini cu apa:

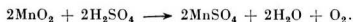


Reacția este accelerată de săruri metalice, ca: sulfat de Cu, Ni sau Co. În comerț se întâlnește un amestec de Na_2O_2 , K_2O_2 și CuSO_4 sub numele de *oxilită*, care se păstrează în cutii de fier, și care în contact cu apa dă oxigen.

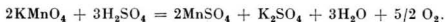
Sînt și alte substanțe care se descompun în mediu umed, la rece sau la o slabă încălzire, punînd în libertate oxigen. Așa, de exemplu: hipocloritul de potasiu în prezența sărurilor de cobalt; apoi permanganat de potasiu și apă oxigenată în mediu acid, bicromat de potasiu și acid sulfuric etc.:



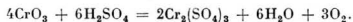
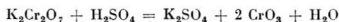
la 180°



2) Prin descompunerea permanganatului cu acid sulfuric:



3) Prin încălzirea oxidului cromic sau a bicromatului de potasiu cu acid sulfuric concentrat, culoarea roșie portocalie trecînd în verde:



Procedee de fabricație. Oxigenul se poate prepara din aer, apă sau substanțe care conțin oxigen și-l pot ceda.

Industrial, toate procedeele de obținere ale oxigenului se bazează pe extragerea acestui gaz din aer sau apă.

1) *Prepararea oxigenului prin distilarea fracționată a aerului lichid.* Descriem sumar metoda Claude de obținere a oxigenului și a azotului industrial, cu ajutorul dispozitivului din figura 91.

Aerul conține aproximativ 21% O_2 , iar aerul lichid circa 48% O_2 . Distilînd fracționat aer lichid, cum azotul este mai volatil, se poate obține oxigen de 98%.

Prin distilare fracționată se separă două substanțe care au tensiuni de vapori diferite. Frațiunile volatilizate, condensate, sînt distilate din nou, operația repetîndu-se pînă la obținerea separării substanțelor. Se comprimă aerul la 5 atm. și se trimite prin tubul A, în fasciculul tubular F, care este așezat în aer lichid, a cărui temperatură este de -185° . Aerul se lichiefiază parțial la această temperatură, iar ploaia, care cade în sens invers cu aerul gazos care urcă, se îmbogățește din ce în ce mai mult în oxigen, care este mai puțin volatil.

Fasciculul tubular F are mai mulți metri, încît echilibrul între faze (lichidă și gazoasă) are timp suficient să se stabilească după curba din figura 92. Dînd căldura sistemului, lichidul inițial din C este în echilibru cu faza de vapori din D . Punctul B corespunde compoziției aerului gazos la evaporarea întregii cantități de lichid. Aerul gazos se află în echilibru la sfîrșitul evaporării sau compoziția primei picături de aer, care se condensează, se află în punctul A , unde lichidul e mai bogat în componenta mai puțin volatilă. În coloană avem n talere. Pe un taler considerat vin vapori care au temperatura mai înaltă decît lichidul de pe talerul considerat, iar pe talerul următor, de jos, se scurge un lichid cu o temperatură mai joasă, care e mai bogat în oxigen. Vaporii și lichidul tind să intre în echilibru pe acest

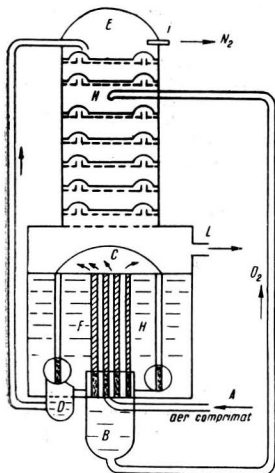


Fig. 91. Schema instalației pentru obținerea oxigenului și azotului prin distilarea fracționată a aerului lichid.

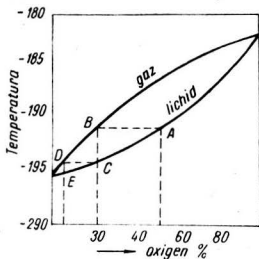


Fig. 92. Diagrama de echilibru a sistemului aer fază gazoasă — aer fază lichidă.

taler, astfel se produce o evaporare parțială a componentei volatile și o condensare parțială a componentei cu punct de fierbere mai înalt.

Aerul care intră conține circa 21% O_2 , iar lichidul adunat în B ajunge la o concentrație în oxigen de 48%. Azotul, după ce traversează fasciculul tubular, se lichiefiază și se adună în D . De aici e trecut la partea superioară a coloanei, în E , iar aerul cules în B , bogat în oxigen e trecut în H . Lichidul, care curge în coloană, se îmbogățește din ce în ce mai mult în oxigen, iar azotul trece la partea superioară a coloanei ca gaz. Lichidul, care iese din L , este oxigen de concentrație 98—99%.

Aerul, care intră prin A , provoacă vaporizarea acestui oxigen, încît în mod continuu, aparatul produce oxigen și azot.

Oxigenul, fabricat pe această cale, conține puțin azot și gazele inerte ce se găsesc în aer (Ar, Kr etc.); poate fi utilizat pentru cele mai multe scopuri practice.

Pentru transport și păstrare, oxigenul se comprimă în cilindri de oțel de 50 litri, de obicei, la 150 atmosfere.

2) *Prepararea oxigenului prin electroliza apei.* Această metodă industrială se aplică în același timp și cu același aparat, ca și pentru hidrogen (vezi hidrogenul).

Oxigenul este trecut, pentru purificare, peste piatra ponce impregnată cu paladiu și încălzită la roșu închis, când se reține hidrogenul.

3) *Prepararea oxigenului din aer prin procedee chimice.* Unele substanțe, încălzite în aer, fixează oxigenul pe care apoi îl cedează la o temperatură superioară, sau în vid. Așa, de exemplu, oxidul de bariu, BaO, încălzit la 500° fixează oxigenul din aer trecând în peroxid de bariu, Ba₂O, care încălzit la 750°, sau mai jos, sub presiune scăzută, cedează oxigenul (450° în vid):



Se dau mai jos câteva valori ale presiunii oxigenului:

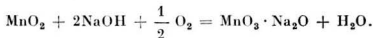
t°	p m/m
525	20
720	210
785	670

La 500°, presiunea oxigenului la echilibru este sub aceea a presiunii parțiale a oxigenului din aer (1/5 at). În acest timp, oxigenul se va fixa la BaO, dând BaO₂, iar la 750°, când presiunea de echilibru este superioară presiunii lui din aer, se va disocia.

La fel se comportă amestecul de oxid de plumb cu oxid de calciu (var nestins), care fixează oxigenul, când oxidul de plumb se transformă în bioxid de plumb:



De asemenea:



Proprietăți fizice. Oxigenul este un gaz incolor, fără gust și fără miros. Este ceva mai greu decât aerul, având densitatea în raport cu aerul = 1,1053. Solubilitatea sa în apă este de 33,4 cm³ la 20°C într-un litru de apă, când are presiunea de 760 mm Hg. Din aer, un litru de apă dizolvă 6,9 cm³ la 20°C și 760 mm Hg. Această cantitate de oxigen, dizolvată în apă, este cea care face posibilă viața plantelor și a animalelor ce trăiesc în apă.

Este mai solubil în unele metale topite (Ag, Cu, Ni) de unde se separă sub formă de bule fine, când se solidifică metalul, aducând după sine o porozitate a acestuia.

Răcit puternic, oxigenul se lichefiază la -183°C , dînd un lichid de culoare albastră deschisă, mai greu decît apa.

Oxigenul lichid nu conduce curentul electric și este puternic paramagnetic (poate fi atras cu un magnet, pe cînd azotul nu este magnetic). Din comportarea sa magnetică se admite că este format din 50% molecule de O_2 și 50% molecule de O_4 . Prin măsurarea densității de vapori a oxigenului gazos s-a stabilit că acesta este format numai din molecule de O_2 , deci la temperaturi ridicate are loc o schimbare completă a moleculelor de O_4 .

Oxigenul solid se topește la -218°C . În stare solidă este de culoare albastră deschisă.

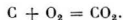
Proprietăți chimice. Oxigenul are o reactivitate chimică foarte mare; el se combină cu aproape toate elementele, în afară de gazele rare. Combinarea oxigenului se face direct cu unele elemente, cu altele, indirect, ca de exemplu: clorul, bromul și metalele Ag, Au, Pt etc. Această combinație se face la temperatura ordinară sau pentru unele elemente, la încălzire.

Această unire a elementelor sau a substanțelor cu oxigenul se face uneori cu degajare mare de căldură și cîteodată de lumină; se spune că substanțele *ard* în oxigen.

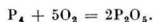
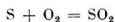
Această ardere se face cu mai mare putere în oxigen curat decît în aer, din cauză că o parte din căldura rezultată în reacție, în cazul arderilor în aer, e utilizată pentru a încălzi azotul care diluează oxigenul din aer.

Acest lucru se poate dovedi prin experiențe:

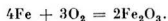
O așchie de lemn, aprinsă în aer, arde liniștit. Dacă o introducem în oxigen curat, arde cu o flacără luminoasă. Dacă această așchie arde în aer fără flacără, atunci după un timp se stinge, în schimb, chiar dacă are numai un punct aprins și se introduce în oxigen, se aprinde și arde cu flacără strălucitoare și continuă arderea cu vioiciune. Aceasta constituie chiar metoda de recunoaștere a oxigenului. În acest caz, carbonul din lemnul așchiei se combină cu oxigenul și dă bioxidul de carbon:



La fel, sulful, fosforul, ard mult mai intens în oxigen, dînd naștere la oxizii respectivi:



Chiar metalele pot arde în oxigen cu multă energie. O sîrmă subțire de fier, la capătul căreia se fixează puțină iască aprinsă, se introduce în oxigen; fiind încălzită de la iască, sîrma va arde viu împrăștiind scînteii strălucitoare formate din oxid de fier:



Și alte metale pot arde în oxigen cu lumină mult mai mare decât în aer, de exemplu: Mg, Ca, Zn etc.

Arderile vii sau combustiiile pot avea loc cu flacără, când corpurile care ard se găsesc în stare de vapori, adică, când sînt volatile, ca de exemplu: sulful: sau fără flacără, în cazul când corpul e nevolatil, cum e fierul. Strălucirea dată de ardere este în funcție de substanța rezultată din ardere. Dacă prin ardere se produce multă căldură și substanța rezultată este un oxid refractar, atunci strălucirea este mai mare. Așa, de exemplu: arderea magneziului și a calciului dă oxizi greu fuzibili, refractari, care vor emite multă lumină. Însă nu toate fenomenele de oxidare, adică de combinare a oxigenului cu elementele, se fac cu dezvoltare de lumină. Sînt unele oxidări încete sau combustii lente. Acestea se fac în timp mai îndelungat. Căldura degajată în reacție este aceeași ca și în arderile vii, însă petrecîndu-se în timp mai îndelungat, căldura degajată are timp să radieze în spre exterior și nu observăm o ridicare de temperatură. O astfel de combinare lentă este ruginirea fierului, care este tot o oxidare a fierului, rezultînd Fe_2O_3 . Aceeași oxidare lentă se întîmplă cu multe metale lăsate în aer, care se acoperă cu o pătură fină de oxid, pierzînd în acest fel luciul lor caracteristic.

La fel cărbunii (lignit) se oxidează lent în aer. Dacă, din cauza grosimii stratului, căldura degajată de reacție nu are timp suficient ca să se piardă în exterior, atunci întreaga masă de cărbuni se încălzește mărind în acest fel viteza de oxidare, pînă când reacția lentă se transformă în ardere vie. În acest fel se explică aprinderea de la sine a unor depozite de lignit.

În cazul hidrocarburilor, produsele ce se obțin prin ardere sînt: aldehyde, acizi, peroxizi și oxid de carbon. Peroxizii provoacă detonarea în motoare și se suprimă cu ajutorul unor inhibitori, denumiți antidetonanți. Ca antidetonanți se întrebuințează în cantități mici $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ etc.

Toate substanțele organice ard în oxigen, la diverse temperaturi, cu formare de CO_2 și H_2O .

Dacă se ține cont de căldurile de oxidare a elementelor celor mai importante, se vede că cele mai mari valori le au elementele Ca, Mg, Al, încît acestea pot deplasa, pe celelalte elemente din oxizii lor, proprietate folosită în aluminotermie. Si și P au, de asemenea, o căldură de combustie mare, ele jucînd rolul de elemente termogene, la rafinarea fontei după Bessemer.

Oxigenul reacționează la diferite temperaturi asupra multor combinații anorganice; la $1\,000^\circ$ acționează asupra clorurilor metalelor grele (cedare de clor și formare de oxizi) și asupra sulfurilor (prăjire).

Elementele care dau oxizi și au diferite valențe ca Mn, Cr, Cu, V sînt și catalizatori de oxidare, folosiți curent, ca de exemplu: catalizarea oxidării SO_2 în SO_3 cu ajutorul oxizilor de vanadiu sau platină, catalizarea sărurilor acizilor organici slabi (acetați, succinați) sau a sărurilor acizilor minerali slabi (borat) ale manganului. Aceste săruri hidrolizează, dînd $\text{Mn O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, care fixează oxigenul din aer, trecînd în $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, care apoi este redus de substanța oxidabilă iarăși la $\text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

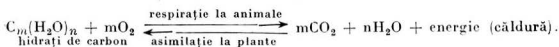
Există și catalizatori negativi care împiedică oxidarea, cum sînt: hidrochinona, fenolul etc. Hidrochinona împiedică oxidarea SO_3^- la SO_4^- , care se face și în aer, a aldehydei benzoice, a uleiului de in, a untului.

Fenolii împiedică oxidarea în general, ceea ce explică puterea lor anti-septică, prin inhibarea oxidărilor la nivelul celulelor microorganismelor (bacterii).

Tot un fenomen de combustie lentă este și respirația. La animale, substanțele introduse în organisme sub formă de hrană ajung, după transformări chimice, în celule. Prin plămîn sau alte organe de respirație, pătrunde în sânge oxigenul din aer, care e purtat de sistemul circulator, pînă în celule unde au loc oxidările. În urma acestor oxidări se nasc apă și bioxid de carbon, plus o cantitate de energie. Energia este folosită la travaliul muscular și surplusul transformat în căldură animală. Dacă fenomenele de ardere lentă, în organism, au loc mai încet, căldura animală este mai mică și se spune despre acele animale că au sânge rece.

Apa rezultată în reacția de ardere a substanțelor nutritive e eliminată din organism pe diferite căi, iar bioxidul de carbon, luat de sânge, e adus în plămîn și dat afară în timpul respirației. Bineînțeles, nu tot oxigenul din aer este absorbit de sânge în momentul inspirației, ci numai o parte. Un om consumă, efectiv, în 24 de ore, ceva mai mult de $\frac{1}{2}$ m³ de oxigen.

La plante, fenomenul are loc cam la fel. Totuși, la plante are loc în același timp și fenomenul invers. Adică planta absoarbe din aer prin frunze CO₂, pe care, sub acțiunea luminii solare, îl descompune în carbon și oxigen. Carbonul e legat sub formă de hidrați de carbon (amidon, celuloză), iar oxigenul este dat afară, în atmosferă. Acest proces la plante este un proces de nutriție. Cantitatea de oxigen eliminată de plante, în timpul nutriției, este cam de douăzeci de ori mai mare decît oxigenul reținut de plante, în procesul de respirație. Schematic, se poate arăta procesul de ardere și asimilație în acest fel:



După moartea organismelor animale și vegetale, putrezirea acestora poate fi considerată tot o ardere lentă; carbonul din aceste organisme e transformat în bioxid de carbon.

Ținînd seama de procesul de oxidare lentă (respirație, putrezire) și de procesul de nutriție a plantelor, se înțelege de ce cantitatea de oxigen din atmosferă rămîne, practic, neschimbată cu timpul. Schema dată mai sus constituie în fapt circuitul oxigenului în natură.

Oxigenul atomic se poate obține prin acțiunea descărcărilor electrice obscure, asupra oxigenului, la presiune redusă (< 1 mm). Unele substanțe catalizează unirea atomilor, iar căldura rezultată este atît de mare că ar provoca topirea platinei. Durata vieții atomilor depinde de: diametrul tubului, de natura pereților tubului, de presiunea oxigenului și de prezența gazelor indifferente.

Se mai poate obține oxigen atomic și cu o lampă cu neon. Se iradiază cu lumină de lungime de undă ce se află în domeniul absorbției continue a oxigenului (sub 1 900 Å).

Oxigenul atomic rezultă și în ozonizatoare, la prepararea ozonului.

În general, oxigenul atomic este destul de activ. Numai 0,2% din oxigenul atomic reacționează cu moleculele de hidrogen pentru a da apa. Reacționează parțial cu CH_4 , CO și total cu HBr , H_2S , CHCl_3 etc.

Întrebuințările oxigenului. Oxigenul se întrebuințează pentru obținerea temperaturilor înalte, necesare topirii, tăierii sau sudării metalelor, la topirea cuarțului etc. În acest scop se ard diferite gaze combustibile cu oxigen curat, în loc de aer, așa de exemplu: hidrogen, acetilenă, gaz de iluminat, în suflătoare speciale. Cel mai răspândit este suflătorul cu acetilenă și oxigen care poate atinge temperaturi pînă la 3 300°C.

În timpul din urmă, s-au propus metode noi de întrebuințare tehnică a oxigenului, ca oxidant în diferite procese tehnologice, metalurgice sau chimice (de exemplu: la fabricarea acidului azotic).

În medicină, oxigenul găsește aplicații pentru inhalatii, în caz de asfixiere cu oxid de carbon, apoi, după narcoze; în tratamentul unor boli pulmonare; pentru respirația în aparate izolante folosite de pompieri, mineri etc.

Oxigenul lichid este utilizat la prepararea unor explozibili, prin impregnare, în praf de cărbune sau hidrocarburi.

Teoria oxidării și reducerii. Vechile teorii susțineau că oxidarea constă în fixarea oxigenului la un atom sau moleculă.

Prin variația valențelor elementelor s-a putut extinde sensul fenomenului de oxido-reducere. În felul acesta, oxidarea poate fi explicată ca o creștere a valenței pozitive, iar oxidantul va suferi o micșorare a valenței pozitive.

Deoarece valența este schimbată, prin pierdere sau cîștig de electroni, noțiunea de oxidare și reducere poate fi explicată prin acest schimb de electroni. Așa, de exemplu:

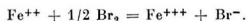


În soluție, neexistind electroni liberi, ei vor fi cedați sau împrumutați de un ion de la alt ion.

Să considerăm cîteva reacții de oxido-reducere:



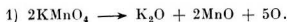
sau



Fierul bivalent cedează un electron bromului, care este neutru și care va forma o combinație cu hidrogenul, cîștigînd o sarcină pozitivă; poate fixa clorul provenit din disocierea acidului clorhidric.

Permanganatul de potasiu este un oxidant.

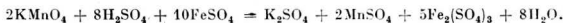
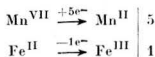
În mediu acid el se reduce la Mn^{II} :



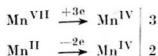
În soluție neutră, reducerea merge pînă la Mn^{IV} :



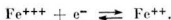
Ecuatiile permit calcularea coeficienților în reacția de oxido-reducere; astfel, la oxidarea fierului bivalent cu KMnO_4 , în mediu acid:



În mediu neutru la oxidarea Mn^{II} la Mn^{IV} cu ajutorul KMnO_4 :



Cînd oxidarea sau reducerea tinde către un echilibru, se poate spune de exemplu:



Conform legii acțiunii maselor:

$$\frac{[\text{Fe}^{+++}] [e^-]}{[\text{Fe}^{++}]} = K.$$

În general pentru n electroni:

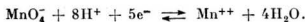
$$\frac{[\text{Ox}][e^-]^n}{[\text{Red}]} = K$$

în care

$[\text{Ox}]$ este concentrația formei oxidate, iar

$[\text{Red}]$ este concentrația formei reduse.

În unele cazuri, concentrația ionilor de hidrogen joacă un rol deosebit:



La echilibru

$$\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [e^-]^5}{[\text{Mn}^{++}]} = K.$$

Aceste fenomene se vor studia mai detaliat la chimia analitică.

OZONUL: O_3

Istoric. În anul 1785, Van Marum arată că oxigenul suferă o modificare, căpătînd miros și acționează asupra mercurului, dacă este supus descărcărilor electrice.

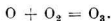
În 1840, Schönbein îi dă numele și îl obține la electroliza acidului sulfuric și la oxidarea lentă a fosforului.

În 1857, Werner von Siemens îl prepară în cantități mai mari prin acțiunea descărcărilor electrice obscure asupra aerului atmosferic.

Stare naturală. Ozonul se găsește în aer în cantitate mică, rezultînd din oxigen, prin schimbarea moleculelor biatomice ale oxigenului în molecule triatomice de ozon. Însușirea unui element de a apărea în mai multe varietăți sau modificații se numește *alotropie*. Ca atare, ozonul este o formă alotropică a oxigenului. El se formează în urma acțiunii razelor ultraviolete venite de la soare. Cam 5% din totalul energiei solare este absorbită de oxigenul din aer pentru a se transforma în ozon. Această absorbție de raze ultraviolete se face în păturiile superioare ale atmosferei, așa încît concentrația maximă se găsește cam la înălțimea de 22 km, unde avem o concentrație de ozon de $1.10^{-6}\%$ în volume. La suprafața pămîntului, concentrația este mai mică. Această pătură de ozon absoarbe radiațiile ultraviolete între 2 200 și 3 200 Å. Prin această absorbție, lumina ultravioletă e oprită să ajungă în cantitate prea mare la scoarța pămîntului, unde ar dăuna viețuitoarelor. Pe de altă parte, această absorbție aduce după sine o încălzire a acestei pături, care are acțiune asupra propagării anormale a sunetului, ca și influențe din punct de vedere meteorologic și climatic.

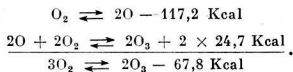
Ozonul se mai formează în aer și din cauza acțiunii altor forme de energie. Așa, de exemplu, în urma fenomenelor electrice. Se găsește în atmosfera din jurul motoarelor electrice în funcțiune, în apropierea cascadelor etc.

Formarea și prepararea ozonului. Ozonul rezultă prin acțiunea oxigenului atomic asupra oxigenului molecular:



Deci, toate metodele de obținere a ozonului se confundă cu cele de obținere a oxigenului atomic. Nu se poate obține niciodată ozon în stare curată, ci numai în amestec cu oxigenul. Ozonul format se descompune treptat, reformînd oxigenul molecular, așa încît reacția de formare este reversibilă.

Mecanismul de formare $O + O_2 \rightarrow O_3$ se explică prin luarea de energie necesară spargerii moleculei de oxigen în atomi:



Din ecuație se vede că reacția are loc cu o contracție de volum, iar energia necesară poate fi luată sub diferite forme: prin descărcări electrice obscure, prin iradierea oxigenului cu lumină ultravioletă, prin electroliza acidului sulfuric diluat, prin diferite reacții chimice.

Pentru a prepara ozon ne servim de descărcări electrice obscure în oxigen. Aceasta se face în laborator cu ajutorul aparatelor de diferite feluri, însă toate se bazează pe același principiu. Cel mai obișnuit este ozonizatorul Berthelot (fig. 93), care se compune din două tuburi concentrice de sticlă între care trece un curent lent de oxigen. În tubul interior se pune apă acidulată în care se cufundă un electrod. Tot aparatul este cufundat într-un vas cu apă acidulată, unde se cufundă al doilea electrod, format de o foaie metalică. Cei doi electrozi sînt legați la o sursă de curent de înaltă tensiune (o bobină de inducție). Legînd astfel mai multe aparate, unul după altul, se obține un amestec de oxigen cu ozon în care conținutul de ozon este cam 9—15%.

În industrie se folosesc ozonizatoare cu armături metalice (Sn) între pereți de sticlă sau porțelan (fig. 94). În interior se găsește un cilindru de metal, gol în interior și care este închis la capete (de obicei din Al). Armăturile sînt legate la o sursă de curent de 15 000 — 20 000 V.

Ozonizatoarele se pun în serie de 6—8, iar răcirea se face cu apă. Se poate obține ozon pînă la 12% vol. Randamentul este cu atît mai bun, cu cît temperatura este mai joasă. Oxigenul sau aerul întrebunțat trebuie să fie perfect uscat, căci altfel, praful și vaporii de apă formează o ceață, încărcată electric, ce se depune pe electrozi. În acest caz se produc scînteii, sub acțiunea căroră se formează oxid de azot și care cu oxigenul din aer dă bioxid de azot; acesta atacă electrozii. Amestecul gazos, care iese din ozonizator, este trecut prin tuburi de material inoxidabil.

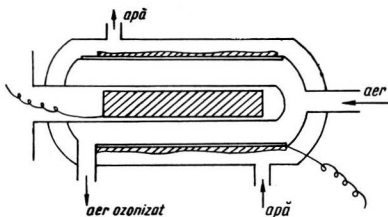


Fig. 94. Ozonizator industrial.

activate prin iradiere este determinat de legea echivalenței cuantelor a lui Einstein (1912), după care, fiecare cuantă de lumină absorbită, $\epsilon = h\nu$, este capabilă să activeze o moleculă.

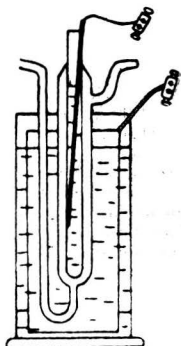
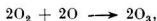
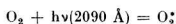


Fig. 93. Ozonizatorul Berthelot.

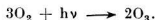
Ozonul se formează din oxigen și sub influența razelor ultraviolete. De aceea se simte un miros puternic de ozon în preajma lămpilor de cuarț cu vaporii de mercur.

Este știut faptul că, prin iradiere cu lumină de o anumită lungime de undă sau prin expunere la lumină, echilibrul chimic poate fi deplasat. Numărul de molecule

Mecanismul reacției este:



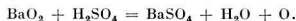
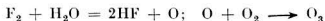
de unde, deci:



Se vede că, în cazul ozonului, prin iradiere cu lumină ultravioletă de $\lambda = 2090 \text{ \AA}$, pentru fiecare cuantă de lumină se obțin două molecule de ozon.

Ozon se mai obține și la electroliza la rece a acidului sulfuric la -14°C , formându-se la anod oxigen ozonizat. La fel se obține și în cazul electrolizei acizilor fluorhidric și fosforic.

Toate reacțiile chimice, care dau oxigen atomic la temperatură ordinară sau mai joasă, vor da o parte din oxigen sub formă de ozon. Așa, de exemplu: fluorul cu apa; descompunerea apei oxigenate, a acidului permanganic, a peroxidului de bariu:



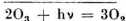
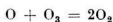
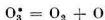
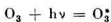
Ozon curat se poate obține din amestecul de oxigen și ozon prin lichefiere cu aer lichid și distilarea fracționată a acestui amestec.

Proprietăți fizice. Ozonul este un gaz de culoare albastruie, în straturi mai groase; are un miros caracteristic, după care poate fi recunoscut pînă la diluării de 1 : 1 000 000. Este puțin solubil în apă, însă ceva mai solubil ca oxigenul. În schimb, se dizolvă bine în unii solvenți organici (acid acetic, sulfură de carbon); în tetraclorură de carbon se dizolvă pînă la 3 volume, dînd soluții colorate în albastru.

Prin răcire puternică, ozonul trece într-un lichid de culoare albastră închis. Ozonul lichid fierbe la $-112^\circ,4$. În stare solidă este de culoare violet-negru; se topește la $-251^\circ,4$.

Proprietăți chimice. După cum s-a arătat, la formarea ozonului din oxigen se absoarbe o cantitate de energie. Reacția inversă, descompunerea ozonului în oxigen, e legată de punerea în libertate a acestei energii. Ca urmare, ozonul este exploziv, mai ales în stare concentrată. Ozonul lichid explodează prin ciocnire, frecare și, uneori, spontan. Cristalele de ozon solid explodează prin simplă atingere. În schimb, amestecul de oxigen și ozon, așa cum rezultă din ozonizatoare, nu prezintă nici un pericol de explozie. Ozonul, într-un amestec la temperatura ordinară, poate să fie păstrat în vase de sticlă timp mai îndelungat. În contact însă cu suprafețe metalice sau substanțe, ca: MnO_2 , PbO_2 , Cl_2 sau NO_2 , se descompune repede. La fel se descompune rapid, dacă e încălzit la 100°C .

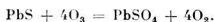
Descompunerea este accelerată și prin micșorarea presiunii, de pentoxidul de fosfor, ca și de iradierea cu lumină roșie sau ultravioletă. Cu ajutorul unei cuante de lumină se descompun două molecule de ozon:



Ozonul este un oxidant puternic. Substanțele cu care oxigenul molecular nu reacționează sînt oxidate de către ozon, chiar la temperaturi joase. Acest lucru se datorește faptului că, în primul moment al descompunerii sale, el pune în libertate oxigen atomic, care e un oxidant mai puternic decît oxigenul molecular:

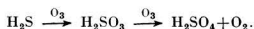


Astfel, sulfura de plumb, de culoare neagră, e înălbîtită prin transformare în sulfat de plumb:



La fel PbO , litarga, este oxidată la PbO_2 ; apoi elementele fosfor, arsen, sulf sînt oxidate în mediu umed la acizii respectivi.

Oxidează amoniacul și hidrogenul sulfurat:



Acidul sulfuros și sulfiții sînt oxidați la acid sulfuric, iar acidul arsenios la acid arsenic:



Conducînd un curent de oxigen sau aer cu ozon printr-o soluție de iodură de potasiu, are loc o separare de iod, după reacția:

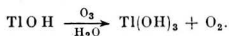


Soluția din incoloră, cum era, devine brună.

Această reacție servește la determinarea cantitativă a ozonului, prin titrarea iodului pus în libertate cu ajutorul tiosulfatului de sodiu, în prezența de amidon (vezi la iod). Iodul pus în libertate înălbăstrește amidonul; de aceea o hîrtie amidonată, îmbibată în iodură de potasiu, servește la recunoașterea calitativă a ozonului.

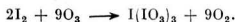
Soluția nu trebuie să conțină Cl_2 , NO , căci și acestea dau reacția respectivă.

Ozonul se mai poate recunoaște și cu ajutorul hidroxidului talos, care trece în hidroxid talic brun:

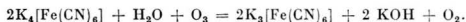


Recunoașterea se mai face și cu tetrametildiaminodifenil-metanii care dau în prezența ozonului o colorație roșie-violetă.

Ozonul oxidează iodul la acid iodic sau iodatul de iod (o sare I^{3+}):

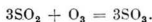
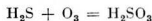


Oxidează de asemenea ferocianura la fericianură:

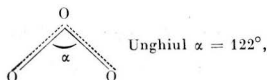


Se vede că, în toate reacțiile, ozonul reacționează numai cu un atom de oxigen, restul se degajă ca O_2 .

Există reacții în care oxidează cu trei oxigeni:



Structura moleculei de ozon, stabilită prin absorbția în infraroșu, pledează pentru forma unghiulară

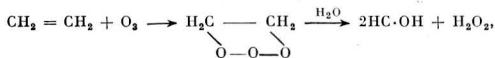


și nu a celei liniare: $\text{O}=\text{O}=\text{O}$.

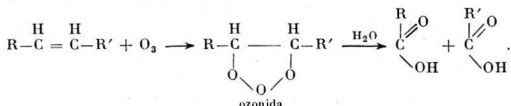
Ozonul atacă, la temperatura ordinară, toate metalele, afară de aur și platină. Așa, de exemplu, argintul, care e stabil în oxigen la presiunea ordinară, este oxidat imediat de ozon, la peroxid de argint de culoare neagră.

Substanțele organice sînt oxidate puternic de către ozon. Substanțele colorate și coloranții sînt decolorați, microorganismele mor. Alcoolul, eterul, esența de terebentină, introduse în oxigen ozonizat, se aprind imediat. Unele substanțe organice nesaturate leagă ozonul, dînd ozonide, substanțe importante ce servesc la stabilirea structurii substanțelor organice nesaturate de la care s-a plecat.

Așa, în cazul etilenei:



sau, în general:



Cauciucul, pluta sînt distruse de ozon; de aceea nu se pot face dopuri sau conducte pentru ozon din aceste materiale.

Inhalarea unui aer puternic ozonat provoacă: greață, dureri de cap, hemoragii nazale, inflamarea mucoaselor, uneori paralizia nervului respirator. Intoxicările cronice cu ozon atrag o degenerare treptată a mușchilor inimii.

Întrebuințări. Ozonul e întrebuințat la sterilizarea aerului în încăperi populate, școli, teatre, spitale etc. În ultimul timp s-a propus folosirea unui aer ozonat la ventilarea minelor. Se mai întrebuințează la sterilizarea apei, unde este înlocuit cu clor care este mai ieftin. De asemenea e folosit la înălbirea textilelor, penelor, a cerii, fildeșului, hîrtiei; apoi pentru prepararea uleiurilor sicative, îmbătrînirea artificială a lemnului, a unor băuturi, a cauciucului etc.

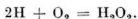
În chimia organică e folosit ca oxidant și la formarea ozonidelor.

APA OXIGENATĂ SAU PEROXIDUL DE HIDROGEN : H_2O_2

Hidrogenul și oxigenul formează, prin unirea lor în afară de apă, încă un compus, care cuprinde de două ori mai mult oxigen decît apa simplă și care se numește apă oxigenată. Aceasta are formula de H_2O_2 , și a fost descoperită în 1818 de Thenard.

Stare naturală și reacții de formare. Se găsește în urme mici în apa de ploaie, mai ales după furtuni (20 mg H_2O_2 la 100 kg apă). Se găsește în multe secreții vegetale și animale, rezultînd ca produs secundar în procesele de asimilație.

Apa oxigenată se formează în diferite reacții unde se naște hidrogen atomic, care apoi reacționează cu molecule de oxigen:



Reacția inversă nu are loc niciodată (adică plecînd de la hidrogen molecular și oxigen atomic).

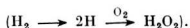
a) Ca urmare a acestui fapt, se formează apă oxigenată în flacăra oxihidrică, dar, pînă la răcirea produselor de ardere, ea se descompune. Turtind însă flacăra pe un bloc de gheață, aceste produse se răcesc brusc, iar apa oxigenată poate fi recunoscută.

b) De asemenea, la electroliza acidului sulfuric diluat, la catod se dezvoltă în primul moment hidrogen atomic. Dacă însuflăm în jurul catodului un curent de oxigen, se formează mici cantități de apă oxigenată.

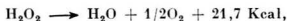
c) În cazul iradierii cu lumină ultravioletă ($\lambda < 2\,700\text{ \AA}$) a unui amestec de $\text{O}_2 + \text{H}_2$ (amestecul conține și vapori de mercur de la lampă), se obține apă oxigenată. Explicația este aceea că, sub acțiunea liniei de rezonanță a mercurului ($2\,537\text{ \AA}$), atomii de mercur cedează energia absorbită moleculei de hidrogen, care se descompune în atomi, și aceștia reacționează cu oxigenul molecular.

Pentru o cantitate de lumină rezultă o moleculă de apă oxigenată, conform legii lui Einstein.

d) Prin descărcări electrice obscure se mai obține în ozonizatoare, în care se introduce un amestec de 3% vol O_2 și 97% vol H_2 ,



Produsul trebuie răcit mai repede decât viteza de descompunere a apei oxigenate:

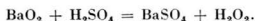


de aceea se cufundă în aer lichid, rezultând apă oxigenată solidă.

Metoda aceasta este utilizată și astăzi în industrie.

e) Se formează apă oxigenată și prin acțiunea oxigenului asupra paladiului saturat cu hidrogen și în fine, în unele fermentații organice, sub influența oxidazelor, substanțe ce fac parte din clasa enzimelor.

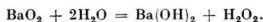
Prepararea. Industrial se prepară prin acțiunea acizilor asupra peroxidilor. De exemplu:



Sulfatul de bariu format este, practic, insolubil în apă, așa încît, prin simplă filtrare, se poate separa de soluția apoasă de apă oxigenată, care apoi se poate concentra prin distilare sub presiune redusă.

Se utilizează H_2SO_4 de 20%; se alcalinizează apoi soluția cu carbonat de sodiu și se extrage cu eter, în care apa oxigenată este solubilă și apoi prin distilare în vid se poate obține pînă la o concentrație de 99%. În locul H_2SO_4 poate fi folosit: H_3PO_4 conc., HF, H_2 [SiF_6].

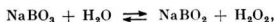
Se formează și prin acțiunea apei asupra peroxidilor:



Se pot folosi în reacția de formare a apei oxigenate și alți peroxizi, ca de exemplu Na_2O_2 :



Se poate obține și prin hidroliza peroxiboratului de sodiu:



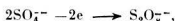
explicîndu-se astfel puterea de decolorare a peroxiboraiților.

La fel reacționează și percarbonatul de bariu:

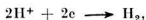


Metoda industrială actuală se bazează pe obținerea acidului peroxidisulfuric, obținut la rîndul său prin electroliza acidului sulfuric, iar apoi se hidrolizează acidul peroxidisulfuric rezultat. Se prepară și prin electroliza sulfatilor acizi, cînd se obțin peroxidisulfatii de amoniu sau potasiu; aceștia se transformă în acid peroxidisulfuric, care se hidrolizează.

În primul caz, radicalul SO_4^{2-} se oxidează la $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:



iar la catod

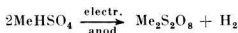


apoi



Soluția acidă folosită are $d = 1,3 - 1,6$ și se trece printr-un electrolizor cu anod de Pt și catod de Pb, iar temperatura nu trebuie să treacă de 8° . Spațiul catodic se separă de cel anodic, printr-o diafragmă. Acidul obținut la hidroliză se recirculă.

Astăzi se prepară persulfatii de amoniu și potasiu cu randament mai bun ca acidul peroxidisulfuric și aceștia se hidrolizează în prezență de acid sulfuric.



Formarea acidului peroxidisulfuric este favorizată de prezența urmelor de fluoruri.

După cum se vede din reacții, MeHSO_4 și H_2SO_4 se recirculă, indiferent care din cele două metode a fost folosită; apoi, prin distilare fracționată sub presiune redusă (28 mm Hg) se separă H_2O_2 , deoarece tensiunea de vapori a apei oxigenate este mai mică decît tensiunea de vapori a apei. În comerț există soluții de 3% sau 30%, sub numele de perhidrol, dar se poate obține și în concentrații mai mari de 30—60%.

Proprietăți fizice. În stare pură, apa oxigenată este un lichid vîscos, incolor. În strat mai gros e colorată în albastru. Are densitatea $d = 1,46$.

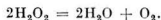
La răcire puternică cristalizează, dînd cristale albe cu punct de topire de $-0,9^\circ\text{C}$. Trebuie o răcire puternică, deoarece prezintă fenomenul de subrăcire.

Punctul de fierbere nu poate fi determinat direct la presiunea atmosferică, deoarece începînd de pe la 70° se descompune. Sub o presiune de 28 mm Hg, punctul de fierbere este de $69,7^\circ\text{C}$.

Apa oxigenată se dizolvă în apă, în orice proporție; de asemenea se dizolvă în alcool și eter.

Constanta dielectrică la 0° este de 89,2, deci mai mare decât a apei; electroliții dizolvați în ea ionizează mai puternic decât în apă.

Proprietăți chimice. Apa oxigenată se descompune în apă și oxigen:



Această descompunere se poate face cu explozie, atunci când apa oxigenată e pură. Soluțiile apoase sînt ceva mai stabile și pot fi conservate multă vreme. La fierbere, însă, aceste soluții apoase se descompun în cîteva minute.

Lumina accelerează, de asemenea, descompunerea apei oxigenate. Prezența unor substanțe catalizează reacția de descompunere care are loc cu cedare de oxigen și energie. Din această cauză, la prepararea apei oxigenate trebuie eliminați ionii Fe^{3+} și Al^{3+} . Sărurile hidratate de Cu, Co, Pb, Mn, și îndeosebi Co_2O_3 hidratat, catalizează descompunerea apei oxigenate. Aceeași acțiune o au metalele fin divizate, îndeosebi în stare coloidală (Ag, Au, Pt) precum și sîngele, sputa etc. Sîngele și sputa o descompun din cauza conținutului lor în unele enzime, numite catalaze, care joacă în organism un rol identic cu al catalizatorilor. În acest sens pledează faptul că și catalazele sînt otrăvite de substanțe, ca: HCN, KCN, CO, I_2 , H_2S , S_2C , ca și platina coloidală de exemplu.

În afara catalazelor, asupra apei oxigenate mai acționează și un ferment, peroxidaza. Aceasta produce descompunerea apei oxigenate cu cedarea unui atom de oxigen, dar numai atunci cînd se găsește în prezența substanțelor oxidabile, fără care nu are nici o acțiune.

Și alcaliile descompun apa oxigenată; se pare, însă, că numai atunci cînd conțin urme de substanțe organice, sau oxid de aluminiu etc. Hidroxidul de bariu pur, de exemplu, nu are nici o influență asupra apei oxigenate.

Alcaliile din sticlă favorizează descompunerea; de aceea, pentru a păstra o soluție de apă oxigenată e nevoie ca sticlele de păstrare să fie parafinate la interior și ținute la întuneric și răcoare. Sînt unele substanțe, care, adăugate, stabilizează apa oxigenată, de exemplu H_2SO_4 (0,0007 g/l) sau acid fosforic, acid uric, acid barbituric. Cu acidul barbituric este stabilizat, de obicei, perhidrolul comercial.

Apa oxigenată are un caracter acid, ceva mai puternic decât apa simplă; s-au putut izola anumite săruri, de exemplu: NaO_2H , KO_2H . De asemenea și peroxidul de sodiu, ca și cel de bariu, Na_2O_2 și BaO_2 trebuie considerați ca fiind derivați ai apei oxigenate. Aceasta rezultă și din faptul că, pentru a prepara apa oxigenată — un acid slab — trebuie să tratăm peroxizii cu acizi mai tari cum e acidul sulfuric.

Fiind un acid slab, în stare perfect anhidră, nu înroșește hîrtia de turnesol. Este mai slab decât acidul carbonic ($K\ 20^\circ = 1,5 \times 10^{-12}$).

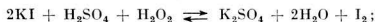
Peroxizii de etil $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ și $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ se consideră ca eterii etilici ai apei oxigenate.

Se formează peroxid de etil în cantități mici și la extragerea apei cu eter, dar fiind exploziv, de multe ori s-au produs accidente la distilarea soluțiilor de apă oxigenată.

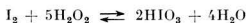
Una din proprietățile caracteristice ale apei oxigenate este acțiunea sa puternic oxidantă asupra diferitelor substanțe. De exemplu sulfura de plumb neagră PbS este oxidată la sulfat alb $PbSO_4$. Fierul bivalent este oxidat la fier trivalent; acizii inferiori: sulfuros, azotos, arsenios sînt oxidați la acid sulfuric, azotic, arsenic.

De asemenea, acidul iodhidric IH este oxidat la I_2 , hidrogenul sulfurat H_2S , la S etc.

Aceste oxidări au loc în mediu acid:



cu exces de H_2O_2 , reacția de oxidare continuă pînă la acidul iodic



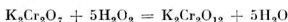
Analog, sărurile stanoase sînt oxidate la săruri stanice, seleniul coloidal, la acid selenic, sărurile de vanadiu, la acid peroxivanadic roșu etc.

Sărurile de titan sînt oxidate la acid peroxititandisulfuric:



Reacția servește la identificarea apei oxigenate, deoarece culoarea soluției trece net de la galben la roșu-portocaliu.

În mediu neutru, soluțiile de bicromat și ferocianură se oxidează:

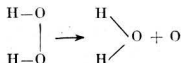


În mediu alcalin:



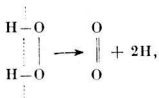
Apa oxigenată oxidează o serie de substanțe organice, de unde decurg și întrebuințările ei ca decolorant și dezinfectant.

Schematic, descompunerea oxidativă a apei oxigenate se poate reprezenta în felul următor:



Oxigenul pus în libertate, în primul moment, este în stare atomică, ceea ce explică puterea mare oxidantă a apei oxigenate, față de oxigenul molecular.

Sub acțiunea unor oxidanți mai energici, apa oxigenată poate funcționa ca un reducător. În toate aceste reduceri, însă, se degajează oxigen molecular. Pentru a înțelege mai bine funcțiunea de reducător, dăm și aici o schemă:

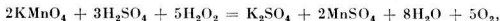


adică $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}$.

Hidrogenii sînt cedați în stare atomică oxidantului mai energic, pentru a forma cu oxigenul acestuia apă, iar oxigenul apei oxigenate se degajează sub formă moleculară, de exemplu:



Reacția se petrece în mediu alcalin, sau:



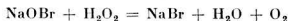
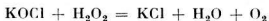
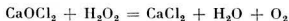
reacție care se petrece în mediu acid.

Reacția aceasta din urmă este folosită pentru determinarea cantitativă a apei oxigenate.

Bioxidul de mangan, în soluție acidă, este redus la sare manganosă:



Analog reacționează asupra soluțiilor de clorură de var, hipocloriți, hipobromiți, ferocianuri în mediu alcalin etc.:



Compuși de adiție: Apa oxigenată poate da compuși de adiție cu un anumit număr de săruri, deoarece poate intra în rețeaua cristalină ionică, intercalîndu-se cu apa de cristalizare.

Se cunosc următoarele săruri: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Formează combinații de adiție și cu compuși organici; cu ureea, dînd o substanță solidă cristalină: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Dacă se adaugă în timpul cristalizării 0,080% acid citric ca stabilizator, se obține un produs stabil, comercial, hiperol sau perhidrit, sau ortizon. Acesta, dizolvat în apă, pune în libertate H_2O_2 .

Formula structurală. Prin metode de determinări fizice s-ar părea că atomii sînt în același plan $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

În realitate ei sînt dispuși în plane diferite, ce formează între ele un unghi de 106° , iar unghiurile dintre hidrogen și oxigen de $101^\circ 5'$ (fig. 95).

La -180° , prin acțiunea hidrogenului atomic asupra oxigenului molecular, s-a recunoscut și o altă formulă structurală

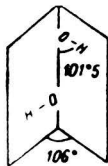


Fig. 95. Formula structurală a apei oxigenate.

Acest izomer nu este stabil decît pînă la -115° , cînd se transformă în celălalt.

Întrebuințări. Apa oxigenată se găsește în comerț în soluții de 30%; cînd e utilizată în medicină ca dezinfectant, pentru spălarea rănilor sau gargară, bacteriile patogene sînt distruse, pe cînd țesuturile dezinfectate aproape că nu suferă, deoarece pe ele nu rămîne nici un produs vătămător sau iritant, ci apă simplă. De asemenea în comerț se mai dă și într-o concentrație de 30%, numită *perhidrol*. Această apă oxigenată, prin descompunerea totală, dă 100 volume de oxigen. Se întrebuințează ca decolorant, în cosmetică, la decolorarea părului (blond artificial) și mai ales în industrie la decolorarea paielor, penelor, fildeșului, linii, mătăsii artificiale și naturale și a altor fibre textile. Decolorează: cleiuri, amidon, grăsimi, uleiuri etc.

Se folosește la fabricarea peroxisărilor, ca de exemplu peroxiboratului de sodiu, $\text{BO}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, folosit de asemenea pentru decolorări.

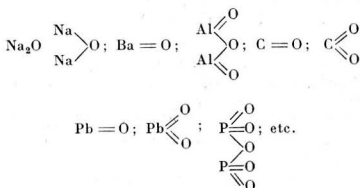
În toate cazurile de decolorări, ea distruge substanțele colorante, lăsînd aproape neatacat materialul ce trebuie decolorat.

OXIZII ȘI PEROXIZII

Am văzut la oxigen că el are mare putere de reacționare, combinîndu-se cu aproape toate elementele dînd naștere la substanțe numite oxizi, ca, de exemplu: SO_2 , CO_2 , P_2O_3 etc. Însă oxigenul se poate combina cu unele metale dînd naștere, în afară de oxizi, la substanțe numite peroxizi, ca de exemplu: BaO , oxidul de bariu și BaO_2 , peroxidul de bariu.

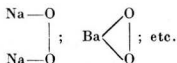
Teoretic, oxizii derivă de la apă (H_2O). În oxizi, oxigenul e legat cu amîndouă valențele de elementul metalic sau nemetalic.

De exemplu:



În cazul peroxizilor, teoretic îi putem socoti ca derivind de la apa oxigenată (H_2O_2). În general, numai metalele alcaline și alcalino-pămîntoase dau peroxizi. Aci oxigenul este legat în lanț cu o valență, iar valența ce rămîne liberă de la fiecare atom de O se leagă apoi de metal.

De exemplu:

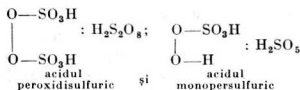


Pentru a vedea dacă o substanță este oxid sau peroxid o tratăm cu acizi. Oxizii vor da naștere la sarea metalului și la apă simplă, iar peroxizii vor da sarea metalului și apă oxigenată. De exemplu:



Peroxizii sînt destul de stabili, chiar la încălzire. Dacă însă încălzirea lor se face în prezență de substanțe oxidabile, ei cedează oxigenul chiar acelor substanțe care sînt greu oxidabile. Această proprietate e folosită la dezagregarea unor minereuri, prin topituri alcaline oxidante, cum este de exemplu oxidarea minereurilor de crom cu peroxid de sodiu, cînd cromul e oxidat la cromăți alcalini solubili în apă.

Hidrogenul apei oxigenate poate fi înlocuit nu numai cu metale, pentru a da peroxizi, ci și cu resturi acide. În acest caz se obțin acizi care conțin lanțul peroxidic și sînt numiți peracizi. Ei posedă proprietăți oxidante puternice, ca și apa oxigenată. Drept exemplu, putem da astfel de acizi din grupa sulfului:



APA SAU OXIDUL DE HIDROGEN : H_2O

Multe secole, apa a fost considerată ca element. În anul 1781, Cavendish descoperă că din combinarea explozivă a hidrogenului cu oxigenul, rezultă apă. Experiența a fost repetată în 1783 de Lavoisier, care face sinteza apei cantitativ.

Starea naturală și rolul apei în natură. Apa este o substanță naturală de importanță primordială. Apariția vieții și desfășurarea ei nu poate fi concepută fără apă.

În perioada de formare a pământului, când temperatura sa la suprafață avea câteva mii de grade, a început să se formeze apa din hidrogen și oxigen. Formarea scoarței pământului este strins legată de apă. Din masa topită au început să se cristalizeze minereurile. În multe astfel de minereuri apa a fost reținută chimic, ca incluziuni sau ca apă de cristalizare.

Apa rămasă nelegată s-a condensat, sub formă lichidă, atunci când răcirea scoarței a fost suficientă pentru aceasta. Această apă s-a adunat la suprafața pământului, acoperind $3/4$ din cei 510 milioane km^2 , cât e suprafața globului pământesc. Mările și oceanele calde, din acea vreme, au fost medii în care a putut lua naștere viața. Pe urmă viața a trecut parțial pe uscat, însă și aici apa constituie factorul esențial al întreținerii și dezvoltării ei.

Cantitatea totală de apă pe pământ este evaluată la 2×10^{18} tone. Din această cantitate, $3/5$ se găsește în mări și oceane. Din restul de $2/5$, o parte, relativ mică, revine apelor și ghețurilor de pe uscat, ca și vaporilor din atmosferă, iar cea mai mare parte a acestui rest este legată ca apă de compoziție a substanțelor solide din scoarța pământului.

Apele dulci de la suprafață constituie un volum de circa 24 milioane km^3 , adică aproximativ 2% din masa apelor ce se găsește în mări și oceane. Din această cantitate, abia 250 000 km^3 se găsește în râurile și apele solului. Cam tot atât se găsește în lacurile dulci. În atmosferă se găsește sub formă de vapori cam 13 000 km^3 de apă. Restul de 23,5 milioane km^3 constituie stăruirile de gheață de la cei doi poli ai pământului.

În decursul epocilor geologice, suprafața apei și a uscatului și-a modificat forma, însă cantitatea de apă a rămas cam aceeași. Deși o cantitate de apă este legată mereu în combinații stabile, se cunosc și procese inverse din care rezultă apă și care compensează oarecum pierderile. În adâncul scoarței pământului, la temperaturi și presiuni mari, se nasc, în urma reacțiilor chimice, așa-numitele ape „juvenile“, care ies apoi la suprafață sub formă de izvoare calde sau reci. În drumul lor înlănesc sau nu ape subterane cu care se amestecă. Aceste ape de obicei conțin în soluție gaze și săruri și poartă numele de *ape minerale*; ele sînt folosite în scopuri medicinale sau industriale.

După felul gazelor sau substanțelor dizolvate, ele se împart în mai multe categorii:

— *Ape termale*: izvorăsc din pământ, calde, cu temperaturi variind între 30—100°C. Acestea conțin de multe ori și săruri dizolvate, așa, de exemplu, apele de la Karlovy-Vary au 40—73°C. Cele de la Baden 30—70°C, Siriu (Buzău) 30—35°C, Băile Herculane 30—50°C.

— *Ape acide simple*: conțin CO_2 dizolvat în cantitate mai mare; așa sînt apele de la Dorna, Covasna.

— *Izvoare carbonice*: cu CO_2 și substanțe dizolvate, mai ales bicarbonat de sodiu, calciu și magneziu (Borsec, Buziaș, Vilcele, Slănic, Singiorz-Băi etc.).

— *Izvoare sărate*: conțin clorură de sodiu peste 15 g/l. Sînt foarte răspîndite (Slănic, Oglinzi, Lacul Sărat, Ocna Sibiului etc.).

— *Izvoare amare*: conțin sulfat de magneziu și sodiu și uneori cloruri (Buda, Băltătești, Breazu, Amara).

— *Izvoare feruginoase*: conțin fier sub formă de bicarbonat și sulfat (Slănic, Strunga, Tușnad etc.).

— *Izvoare sulfuroase*: conțin sulfuri alcaline și hidrogen sulfurat liber (Pucioasa, Govora, Olănești, Călimănești, Băile Herculane) etc.

— *Izvoare iodurate*: la Vulcana, Techirghiol etc.

— *Izvoare arsenicale*: Dorna.

Apa lichidă are o căldură specifică foarte mare (cam de 3 300 ori mai mare ca un volum egal de aer). Datorită acestei călduri specifice mari, apa este un regulator climateric. Curenții oceanici calzi (Golfstream) sau reci (curenții polari) au o influență climaterică asupra coastelor pe unde trec. Climatul umed oceanic sau marin e caracterizat prin variații mici de temperatură între anotimpuri și între zi și noapte, în opoziție cu climatul continental, în care aceste variații sînt apreciabile.

Vaporii de apă din atmosferă, dînd de straturi mai reci, se condensează în picături foarte fine, formînd norii. Aceștia sînt purtați de curenții de aer, departe de locul evaporării și cad pe pămînt sub formă de ploaie sau zăpadă. Cantitatea de apă ce cade anual pe suprafața pămîntului, repartizată uniform, ar da un strat de apă de 74 cm grosime. Apa de ploaie e cea care condiționează fertilitatea solului și dezvoltarea vegetației. Anumite regiuni, unde ploile sînt prea rare, rămîn pustii, fără vegetație. Aceste pustiiuri pot fi fertilizate numai prin irigație, așa cum se procedează, și astăzi, în unele regiuni întinse din U.R.S.S.

O parte din apa de ploaie se infiltrează în scoarța pămîntului, prin crăpături sau roci poroase, intrînd în adîncime pînă dă de straturi impermeabile (argilă), constituind pinzele de apă subterană, de unde iese sub formă de izvoare, dacă înclinările terenului permit aceasta, sau este scoasă prin puțuri.

Apa infiltrată în roci la suprafața pămîntului îngheață în timpul iernii. Prin mărirea volumului apei la înghețare, aceste roci se fărîmîțează mereu, prin crăpare. Fiînd în permanență sub acțiunea apei, aerului și schimbărilor de temperatură, rocile se fărîmîțează și formează solul arabil.

În apele naturale se pot găsi combinații ce corespund la 30 elemente, dar se găsesc urme din aproape toate celelalte elemente. Cantitățile predominante sînt însă clorurile și sulfații de sodiu și magneziu. Conținutul în săruri de potasiu este mult mai mic, deoarece acesta e reținut de vegetație în sol, lucru important, deoarece plantele, ca să se dezvolte, au mai multă nevoie de potasiu decît de sodiu.

Dintre apele naturale, cea mai curată este apa de ploaie. Ea are însă în soluție gaze și, în special, CO_2 , care o face aptă să dizolve sărurile din scoarța

pământului, mai ales carbonații de calciu și magneziu, pe care îi transformă în bicarbonați solubili, așa încît, apa izvoarelor conține o serie de săruri dizolvate în cantități variabile, după natura solului și scoarței pământului pe unde a circulat pînă la ieșirea din izvor și după durata cît a stat în contact cu rocile respective.

Dacă sărurile de calciu și magneziu se găsesc în cantități mici, avem așa-numitele ape slabe sau moi. Cu cît crește proporția acestor săruri, avem ape din ce în ce mai dure. Duritatea apei are o însemnătate deosebită, atunci cînd interesează ca această apă să fie folosită la băut, gătit, ca apă pentru alimentarea cazanelor de vaporii sau în industrii chimice și alimentare, precum și la spălat.

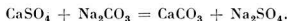
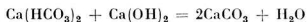
O apă dură nu e bună de băut datorită gustului sălcu pe care îl are; nu fierbe legumele și carnea, pe care le întărește. În cazanele mașinilor cu vaporii depune cruste aderente, care pe lingă faptul că micșorează transmiterea căldurii, mai prezintă pericolul ca aceste cazane supraîncălzite să se deformeze sau chiar să facă explozie.

Purificarea apei. Pentru ca apa să poată fi folosită în diverse scopuri, de care omul are nevoie, se purifică. Nu se pune problema unei preparări a apei ca în cazul altor substanțe sau elemente; din cauză că e foarte răspîndită la suprafața pământului, e suficient s-o luăm cum se găsește în natură și să o purificăm prin metode diferite.

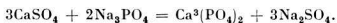
Metodele de purificare variază după scopul pentru care e folosită și după cantitatea de apă necesară.

Pentru alimentarea cazanelor de aburi se folosește apă cu duritatea cît mai mică. Pentru înlăturarea durității se folosesc numeroase procedee, dintre care, cele mai des întîlnite sînt epurarea apei cu var și sodă și epurarea prin permutuții.

Reacțiile în procedeul cu var și sodă sînt:



Epurarea se poate face și cu fosfat trisodic, dar este mai scump:



Astăzi se folosesc hexametrafosfați (NaPO_3)₆ care dau săruri de calciu și magneziu, folosite apoi ca îngrășăminte. La fel lucrează și permutuții, care sînt silicați de aluminiu și sodiu obținuți artificial. Dacă se filtrează apa dură prin turnuri umplute cu astfel de permutuți, ionii de calciu și magneziu sînt reținuți de permutuți, iar în locul lor se introduc în apă ioni de sodiu. După un timp, permutuții se epuizează, însă, tratîndu-i cu soluții concentrate de săruri de sodiu, pot fi regenerați și folosiți din nou. Această operație de regenerare se poate repeta de mai multe ori.

Permutiții sau zeoliții (permutiții naturali) au formula $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{H}_4(\text{SiO}_4)_3$ și se însemnează prescurtat PNa_2 :



În anul 1931 s-au folosit zeoliții-acizi pentru epurarea apelor bogate în carbonat și în special în bicarbonați:



Regenerarea zeoliților-acizi se face cu acid sulfuric. În timpul din urmă se utilizează rășinile sintetice ca schimbătoare de ioni sau absorbante de ioni.

Pentru apa de băut se întrebuițează, în general, apa de izvoare de suprafață sau scoasă prin puțuri, care are un grad suficient de puritate ca să poată fi folosită ca atare. Însă pentru alimentarea cu apă de spălat și băut a marilor centre populate, nu ajung astfel de izvoare și atunci se folosește apa riurilor din vecinătate. Această apă necesită o purificare înainte de a fi consumată.

Purificarea este de natură: mecanică, chimică și biologică. Purificarea nu trebuie împinsă prea departe, în ceea ce privește conținutul în săruri dizolvate și gaze. O apă lipsită de săruri și de gaze are un gust fad și este grea

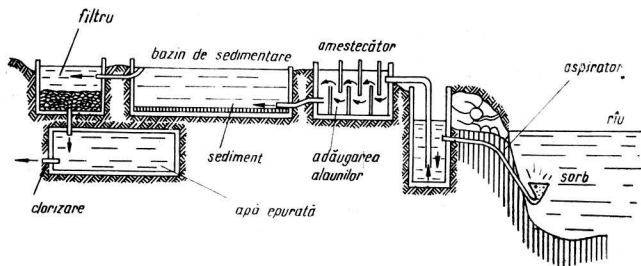


Fig. 96. Schița unei instalații de purificare a apei potabile.

pentru organism. În schimb, purificarea biologică trebuie să se facă pînă la sterilizare, mai ales pentru germenii patogeni. Se poate ușor imagina ce ar însemna alimentarea unui oraș cu apă infectată cu germeni ai febrei tifoide. De aceea, această sterilizare se face cu cea mai mare grijă.

Schița unei instalații de purificare este dată în figura 96.

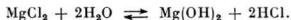
După cum se vede din schiță, la început se adaugă o cantitate mică de alun; aceasta are drept scop să formeze un precipitat voluminos de hidroxid de aluminiu, care antrenează diferitele suspensii sau particule coloidale ce se găsesc în apă și le depune în bazinele de sedimentare cînd apa stă liniștită. Apa sedimentată e transvasată în recipiente, unde se filtrează încet prin

straturi groase de nisip și apoi trece în vasele de clorizare. Clorizarea se face dizolvând în apă clor gazos care distruge orice urmă de germeni și resturi organice ce s-ar putea găsi. După această sterilizare, apa e împinsă prin pompare în rețeaua de conducte. Razele ultraviolete au o acțiune asemănătoare clorului și ozonului în distrugerea bacteriilor.

Pentru o purificare și mai înaintată a apei se folosește distilarea. Prin distilare se îndepărtează din apă atât suspensiile cât și substanțele și gazele dizolvate. Distilarea se face trecând apa în vapori, prin fierbere și condensând vaporii din nou în apă lichidă. Aceasta se face în aparate, numite alambicuri. După gradul de puritate dorit se iau anumite precauțiuni fie de adăos la apa brută a anumitor substanțe, fie în ce privește colectarea și păstrarea apei distilate.

Astfel se adaugă în cazan hidroxid de bariu, care fixează bioxidul de carbon sub formă de carbonați. În cazul apei de ploaie, care conține săruri amoniacale și bacterii, se adaugă sulfat acid de potasiu, care reține amoniacul și distruge bacteriile.

Distilarea se oprește înainte de a se termina operația pentru a se împiedica reacțiile secundare, atunci când apa conține prin concentrare multă clorură de magneziu care formează acid clorhidric gazos, după reacția:



Deși apa se fierbe, rămîne totuși o cantitate de oxigen de 2 cm³/l care este dăunător în apele de alimentare ale cazanelor, deoarece corodează țevile.

Duritatea apei se măsoară prin conductibilitatea electrică și de pH (perfect curată are pH-6,8). Apa de laborator, deoarece are dizolvat în ea bioxid de carbon (20 mg/l), are un pH de circa 5.

Dacă se păstrează în sticle, apa, cu timpul, dizolvă mici cantități de silicați din sticle. Pentru a avea o apă ultrapură, cum e necesară în unele cercetări științifice, atunci se distilă repetat în aparate de platină sau cuarț. Pentru a nu se impurifica se ține în vase de platină, argint sau cositor, bine astupate.

Proprietăți fizice. Apa la temperatura ordinară este un lichid incolor în strat subțire, sau colorată în albăstrui în strat mai gros, fără gust și fără miros.

Dat fiind că e foarte răspîndită în natură și utilizată zilnic, o serie întreagă de constante fizice sînt stabilite după proprietățile apei.

Așa, de exemplu, punctul de solidificare al apei, cînd se transformă în gheață, este socotit ca 0° pentru scara Celsius. La fel punctul de temperatură cînd apa intră în fierbere este socotit ca 100° a scării Celsius. Presiunea face ca aceste puncte de temperatură să varieze, și anume: punctul de congelare coboară cu 0°,0075 pentru o atmosferă presiune. Adică dacă se comprimă gheața, ea se topește la temperaturi din ce în ce mai joase. Imediat însă ce a scăpat de aceste presiuni punctul de congelare revine la 0°C. În acest fel se explică plasticitatea gheții și curgerea ghețurilor. Cînd îngheață, apa dă cristale în sistemul hexagonal însă dacă înghețarea se face la presiuni din ce în ce mai mari, la un moment dat (cam în jurul presiunii de 2 000 atmosfere)

își schimbă sistemul de cristalizare dînd altfel de cristale. În acest fel s-au făcut determinări de solidificare a apei la diferite presiuni și pînă în prezent s-au putut determina 7 forme diferite de gheață, mergînd cu creșterea presiunii pînă la 39 000 atmosfere. Numai gheața obișnuită are un volum mai mare decît apa; toate celelalte forme de gheață au densități mai mari ca apa, precum și puncte de topire diferite de ale gheții obișnuite.

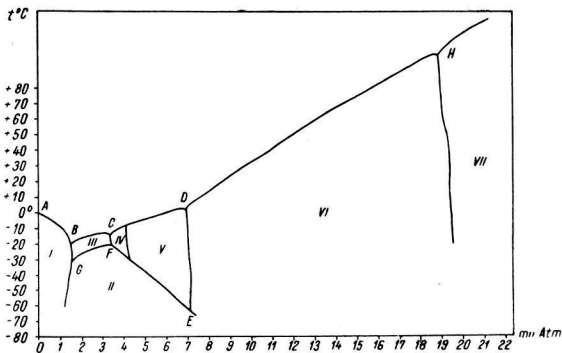


Fig. 97. Diagrama de echilibru a celor șapte varietăți de gheață.

Așa, de exemplu, gheața numărul 7 se formează la $+82^{\circ}$ și la presiune de 22 000 atmosfere. Această gheață a fost urmărită pînă la presiunea de 39 000 atmosfere cînd se topește la $+192^{\circ}$. Densitatea acestei gheți este aproape de 1,5.

În diagramă (fig. 97) sînt reprezentate cele șapte varietăți de gheață. Varietățile II-VII sînt stabile numai la presiuni ridicate și sînt mai grele decît apa.

Punctele B, C, D, E, F, G, H sînt puncte triple în care coexistă cele trei faze.

În ceea ce privește punctul de fierbere al apei, care e luat ca 100° în scara Celsius, la presiunea normală de 760 mm coloană de mercur, e și el influențat de presiune și încă în măsură mult mai mare decît punctul de solidificare.

Din tabelul de mai jos se văd aceste variațiuni:

Presiunea atmosferică (mm)	730	740	750	760	770	780
Temperatura de fierbere a apei ($^{\circ}\text{C}$) ..	98,9	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7
Presiunea (în atmosfere)	2	4	6	8	10	20
Temperatura de fierbere a apei ($^{\circ}\text{C}$) ..	120	143	158	170	170	211

Adică într-un cazan de aburi care lucrează la 20 atmosfere, apa fierbe la 211°C.

Aceste puncte de fierbere sînt în strînsă legătură cu tensiunea vaporilor apei, adică cu presiunea vaporilor de apă deasupra apei lichide sau solide. Apa ca orice lichid sau solid emite vaporii la orice temperatură. Presiunea acestor vaporii este în funcție de temperatură. Cînd tensiunea acestor vaporii întrece presiunea atmosferică deasupra lichidului, atunci se produc vaporii în toată masa lichidului și lichidul intră în fierbere.

Dăm mai jos un tablou al tensiunilor vaporilor de apă la diferite temperaturi. Tensiunea e măsurată în coloana de mercur.

Temperatura (°C).....	-50	-30	-20	-10	-8	-6	-4	-2	-0	
Tensiunea vaporilor (mm Hg)	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6	
Temperatura (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Tensiunea vaporilor (mm Hg)	4,6	6,5	9,2	12,8	17,5	23,8	31,8	42,2	55,3	71,9
Temperatura (°C).....	50	75	100							
Tensiunea vaporilor (mm Hg)	92,1	289,1	760,0							

Din acest tablou se vede, de exemplu, că făcînd vid deasupra apei, în așa fel ca să avem o presiune de 289,1 mm Hg, atunci apa va fierbe la 75°C. În acest fel se explică de ce pe vîrfurile munților înalți, unde presiunea atmosferică este mai mică, apa fierbe la o temperatură mai scăzută și nu poate înmuia carnea și legumele. De asemenea, din același tablou se vede că gheața, adică apa în stare solidă, emite și ea vaporii, adică gheața se transformă direct în vaporii fără să mai treacă în stare lichidă. În acest fel se explică de ce rufele spălate se usucă chiar pe gerurile cele mai mari. Numai că această evaporare se face în timp mai îndelungat.

Pentru a ridica temperatura apei e nevoie de o cantitate de căldură. Pentru măsurarea cantităților de căldură s-a luat ca bază tot apa. Unitatea de cantitate de căldură se numește calorie. O calorie este cantitatea de căldură necesară unui gram de apă pentru a-i mări temperatura cu un grad.

Dar, s-a observat că această cantitate de căldură nu este aceeași la orice temperatură. Pentru a avea o valoare fixă (o unitate) s-a luat, drept calorie, a suta parte din cantitatea de căldură necesară unui gram de apă pentru ca aceasta să se încălzească de la apă la 0° la apă la 100°. Variația acestei călduri specifice a apei se vede din figura 98. Începînd de la 0°C, căldura specifică scade mereu pînă peste 30°C și apoi crește din nou cu cît ne apropiem de 100°C.

Căldura specifică a apei este cea mai mare dintre căldurile specifice ale substanțelor lichide și solide cunoscute. Semnificația acesteia s-a văzut cînd a fost vorba de rolul apei ca regulator termic al scoarței pămîntului.

De asemenea se înțelege de ce apa este folosită la încălzire. Încă și mai mare este cantitatea de căldură folosită de apă pentru a-și schimba starea

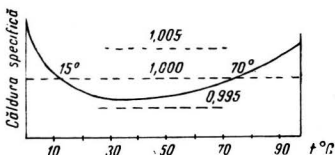


Fig. 98. Variația căldurii specifice a apei, funcție de temperatură.

de agregatie. Pentru a trece din stare lichidă în stare solidă, apa pierde o cantitate de căldură de aproape 80 cal. pentru fiecare gram de apă, fără ca temperatura să se schimbe. Această cantitate de căldură cedată se numește căldură de solidificare și este egală cu cantitatea de căldură absorbită de un gram de gheață pentru a trece în lichid la aceeași temperatură, când cantitatea de căldură absorbită se numește căldura de topire.

La fel, când apa se transformă în vapori la 100°C se absoarbe o cantitate de căldură de 539,1 cal/g. Această cantitate de căldură e cedată când apa se condensează din vapori în lichid la 100°C și poartă numele de căldură de vaporizare a apei. Cantitatea aceasta de căldură de vaporizare este deosebit de mare pentru apă față de alte substanțe și explică folosirea încălzirii cu vapori de apă. Explică de asemenea rolul de regulator termic al apei pe pământ și în organismele animale. Apa are nevoie la evaporare de această cantitate de căldură, pentru a învinge forțele de legătură ale moleculelor de apă între ele și pentru învingerea presiunii externe.

Dacă apa prezintă anomalii în ceea ce privește mărimea căldurii specifice, în funcție de temperatură, apoi prezintă anomalii și în ceea ce privește densitatea. Prin solidificare apa își mărește volumul. Este una din puținele substanțe care se comportă astfel. Densitatea apei la 0°C este $0,999\text{ g/cm}^3$, iar a gheții la 0°C este $0,916$. Ca o primă consecință a acestui fapt, înseamnă că gheața plutește pe apă. Acest lucru are o deosebită importanță în natură, pentru că altfel, în timp de îngheț, gheața formată s-ar cufunda la fundul riurilor și oceanelor și viața în apă n-ar mai fi posibilă. Apoi e bine cunoscută mărirea volumului apei prin îngheț, spargerea vaselor cu apă lăsate să înghețe și fărâmițarea rocilor de pe scoarța pământului.

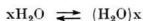
Dar această anomalie în privința densității o prezintă apa chiar în stare lichidă. Spre deosebire de alte substanțe, la care în urma dilatării densitatea scade cu ridicarea temperaturii, la apă se observă că, începând de la 0°C densitatea crește pînă atinge un maxim la $+4^{\circ}\text{C}$ și apoi scade din nou cu cît temperatura se mărește. Acest maxim de densitate la $+4^{\circ}\text{C}$ a fost luat iarăși ca o unitate de măsură, și anume, greutatea unui cm^3 de apă la $+4^{\circ}\text{C}$ este considerată ca unitate de greutate și se numește 1 g.

Datorită faptului că apa are maximum de densitate la $+4^{\circ}\text{C}$, se explică de ce în lacurile sau mările liniștite avem la fund această temperatură care permite vieții să se desfășoare, chiar cînd la suprafața apei s-a prins gheața.

Apa este, în unele privințe, un lichid cu totul excepțional. Punctul de topire și fierbere au valori anormal de ridicate față de combinațiile cu hidrogenul ale elementelor vecine din sistemul periodic. De exemplu: apa are punctul de fierbere 100°C , în loc să fie inferior temperaturii de -63°C , care e punctul de fierbere al hidrogenului sulfurat. Apoi alte proprietăți, ca: tensiunea superficială mare, constanta dielectrică mare, expansiunea la solidificare și densitatea maximă deasupra punctului de solidificare, au dus la concluzia că aceste anomalii se datoresc structurii deosebite a moleculei de apă.

S-a stabilit că molecula apei are forma unui triunghi. Unghiul dintre cele două drepte, ce unesc centrul atomilor de hidrogen cu centrul atomului de oxigen, este 105° . Datorită acestei forme speciale a moleculei de apă

există posibilități de asociație a moleculelor între ele. Prin diferite măsurători s-a stabilit că numai în stare de vapori, apa are o formulă corespunzătoare celei date de H_2O , iar că în stare de lichid, apa are formule care corespund unui polimer al acestei formule simple. La temperatura obișnuită se pare că avem un echilibru între un dimer $(\text{H}_2\text{O})_2$ și un trimer $(\text{H}_2\text{O})_3$. Asemenea agregate moleculare apar tot timpul și se descompun mereu, ceea ce poate fi reprezentat prin schema următoare:



S-a stabilit că, în apropiere de punctul de solidificare, valoarea lui x poate urca pînă la 6.

Prin ridicarea temperaturii, mărirea presiunii, adaos de electroliți (deci mărirea presiunii interne) are loc o depolimerizare cu formare mai întîi de trihidrol $(\text{H}_2\text{O})_3$. Aceste comportări se datoresc structurii polare a moleculelor de apă.

Proprietăți chimice. Legătura dintre hidrogen și oxigen, în molecula de apă, este foarte stabilă. Sînt necesare mari cantități de energie pentru a rupe aceste legături. Descompunerea apei se poate realiza cu ajutorul energiei electrice, chimice sau termice. Prin electroliză apa se descompune în

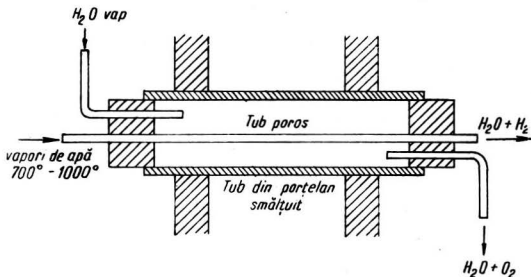
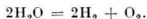


Fig. 99. Instalația pentru disociația termică a apei.

2 volume de hidrogen și un volum de oxigen. Prin căldură se descompune în elemente, care dacă nu sînt separate la temperatura respectivă se vor recombina la răcirea amestecului, reformînd apa:



În anul 1857, Sainte-Claire Deville studiază disociația termică a apei, ca prim echilibru chimic.

În acest scop utilizează un dispozitiv format dintr-un tub de porțelan smălțuit, în care este așezat axial un tub poros prin care trece un curent de vapori de apă încălzită la 700—1 000° (fig. 99). Tubul de porțelan smălțuit

se încălzește între 1 300°—3 000°, iar între cele două tuburi se trece un curent de vapori de H₂O care se disociază. Hidrogenul, rezultat prin disociere, trece prin perețele poros mult mai repede decât oxigenul și astfel va fi antrenat de curentul de vapori de apă mai reci și scos din sistem. Oxigenul, care a rămas nedifuzat, e scos cu vaporii de apă din tubul exterior și poate fi separat.

TABELA 10

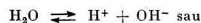
T°	α	T°	α
700	$7,6 \cdot 10^{-9}$	2 257	1,77
1 000	$3,00 \cdot 10^{-5}$	2 337	3,8
1 300	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2 507	4,5
1 500	$1,97 \cdot 10^{-2}$	2 684	6,2
1 700	0,102	2 731	8,2
2 155	1,18	3 092	13,0

Din tabela 10 se poate vedea gradul de disociere la presiune normală și diferite temperaturi.

Gradul de disociere variază foarte mult cu presiunea. Așa, de exemplu, la 2500° și la 1 atm, gradul de disociere este de 4,21%, iar la 10 atm 1,98% și la 0,1 atm crește la 8,84%.

Disociația electrolică a apei. Apa are o conductibilitate electrică foarte redusă, care scade pe măsură ce crește puritatea ei.

Totuși apa, la un grad de puritate înaintat, are o valoare constantă a conductibilității, care reprezintă conductibilitatea sa proprie. Conductibilitatea este de natură electrolică, apa disociindu-se în cantitate foarte mică după reacția:



ionii de hidrogen dînd cu apa ionii de hidroxoniu.

Scriind legea acțiunii maselor relației de disociație a apei:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_\alpha$$

Deoarece concentrația moleculelor de apă nedisociată rămîne practic constantă, căci are loc doar o disociere a unui număr mic de molecule, ea poate fi trecută în membrul al doilea:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_\alpha[\text{H}_2\text{O}]$$

Noua constantă se notează cu K_a

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_a$$

și este denumită produsul ionic al apei, fiind egală cu produsul concentrațiilor ionilor apei.

Prin măsurarea conductibilității electrice a apei, la 22°, s-a găsit pentru produsul ionic al apei valoarea:

$$[H^+] [OH^-] = K_a = 10^{-14}. \quad (1)$$

Deoarece numărul ionilor de hidrogen, rezultați prin disocierea apei, este egal cu numărul ionilor de oxidril:

$$[H^+] = [OH^-],$$

înlocuind în relația (1) de mai sus, se obține:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_a} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Deci, concentrația ionilor de hidrogen sau oxidril în apă pură, la 22°, este de 10^{-7} ioni gram de litru.

Constanta de disociație electrolică a apei, ca și în cazul celorlalți electroliti, este dependentă de temperatură și crește o dată cu ea, în mai mare măsură însă în cazul apei, disocierea acesteia fiind un proces endoterm. Variația constantei de disociație electrolică a apei, cu temperatura, este dată în tabela 11:

TABELA 11

t°C	16	17	18	19	20	21	22	23	24
K _a	0,63	0,68	0,74	0,79	0,86	0,93	1,01	1,10	1,19 · 10 ⁻¹⁴
t°C	30	35	40	50	60	70	80 — 90	99	
K _a	1,88	2,71	3,80	5,95	12,6	21,2	35 — 53	72 · 10 ⁻¹⁴	

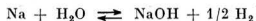
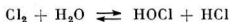
K_a are valori foarte mici. Știind că într-un litru apă la 22° sînt 10^{-7} ioni gram de H⁺ sau HO⁻, numărul ionilor de H⁺ sau OH⁻ la litru va fi de $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6,02 \cdot 10^{16}$. Numărul de molecule de apă care disociază este tot de $6,02 \cdot 10^{16}$, căci un ion de H⁺ sau HO⁻ ia naștere din disociația unei molecule de apă. Pe de altă parte într-un litru de apă sînt $\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g}} = 55,56$ moli gram de apă respectiv $55,56 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ molecule de apă.

Dacă $6,02 \cdot 10^{16}$ molecule de apă se disociază din $55,56 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ molecule

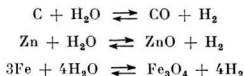
$$\frac{1 \text{ moleculă apă se disociază din } X}{X = 55,56 \cdot 10^7 \text{ molec. apă}}$$

La 22° deci, din 555 milioane molecule de apă una singură este disociată.

Reacțiile apei. Apa reacționează asupra multor elemente și substanțe compuse. Atunci cînd acționează asupra elementelor la temperatură scăzută, hidrogenul existent în molecula apei, de obicei, se fracționează în două părți: un atom dă o substanță, iar celălalt altă sau se degajă ca atare, de exemplu:

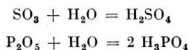


Carbonul și metalele reacționează cu apa fixînd oxigenul. Astfel la temperaturi ridicate:

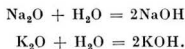


Metalele nobile, care au căldura de oxidare inferioară aceleia a hidrogenului, nu descompun apa.

Cu anhidridele acizilor, apa formează acizi printr-o reacție de adiție:



Tot o adiție are loc și cu oxizii bazici cînd rezultă hidroxizii:

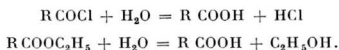


În celelalte cazuri, în general, are loc o dublă descompunere. La temperaturi ridicate nu are loc o scindare a hidrogenului:

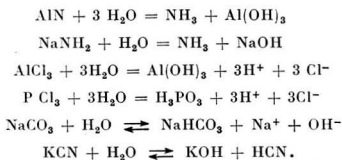


La temperatură joasă, deși disociația apei este mică, totuși au loc reacții chimice foarte importante cum sînt: cele de hidroliză, ale sărurilor rezultate dintr-un acid tare și o bază slabă sau invers.

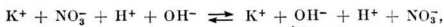
Din chimia organică se citează reacțiile:



Exemple de reacții de hidroliză în chimia anorganică sînt:



În cazul sărurilor provenite dintr-un acid tare și o bază tare, nu are loc nici o reacție:



deoarece gradul de disociație a sării este egal cu cel al acidului și bazei și este mult superior gradului de disociație a apei. Reacția va avea loc deci numai de la dreapta spre stînga, iar în soluție vor rămîne ioni de H^+ și OH^- în număr egal, proveniți din disociația apei, soluția avînd o reacție neutră.

În cazul cianurii de potasiu, dat mai sus, după constantele de disociație, gradul de disociere al acidului cianhidric este mult inferior celui de disociere al apei $K_{HCN} = 7 \cdot 10^{-10} < K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-7}$. Sarea provenită din acidul slab și baza puternică, KCN, este de asemenea puternic disociată pe cînd acidul cianhidric rezultat este slab disociat. Formîndu-se multe molecule nedisociate de HCN, din soluție vor dispăre ioni H^+ încît soluția de cianură de potasiu va avea în apă o reacție alcalină.

Analog hidrolizează sărurile provenite din acizii puternici și baze slabe (cloruri, azotați, sulfați de zinc, aluminiu, fier etc.).

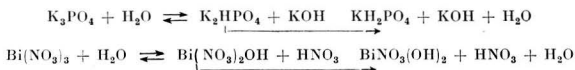
După cum acidul este mai slab sau baza, se imprimă caracterul soluției prin hidroliză acidă, respectiv bazică. Dacă acidul este mai tare și baza mai slabă, soluția va avea un caracter acid, iar dacă baza este mai tare și acidul mai slab, un caracter bazic. Dacă ambele sînt slabe, sarea nu este capabilă de existență în soluție. Așa în reacția:



în loc să formeze S_3Al_2 , sare provenită din acidul sulfhidric și hidroxidul de aluminiu, ambii slabi, se formează prin hidroliză $Al(OH)_3$ și H_2S .

În cazul sărurilor acizilor sau bazelor polivalente, hidroliza se face treptat, rezultînd săruri acide sau bazice.

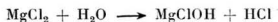
De exemplu:



În cazul ultim a doua treaptă de hidroliză este totală din cauza insolubilității sării bazice rezultate.

Gradul de hidroliză variază cu concentrația și temperatura în sensul că acesta crește cu diluția și mărirea temperaturii. Astfel boratul de argint obținut din borat de sodiu și azotat de argint se formează numai din soluții concentrate și la rece. În soluții diluate se obține prin hidroliză precipitat de oxid de argint, iar dacă soluțiile sînt și calde hidroliza este completă.

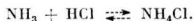
La cald hidrolizează și clorura de magneziu după reacția:



din acest motiv nu se poate folosi apa mărilor la alimentarea cazanelor cu aburi.

Sărurile care conțin apă de cristalizare ale multor metale și acizi volatili nu se pot deshidrata simplu, prin încălzire, din cauza hidrolizei ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ etc.) și necesită o deshidratare specială.

Din cele relatate rezultă că atunci cînd este vorba de săruri neutre, acide sau bazice, aceasta se referă la compoziția lor, adică la raportul stochiometric de combinare al acidului și al bazei și nu la reacția sării în soluție apoasă. Apa are și o acțiune catalitică, favorizînd un număr mare de reacții care fără prezența ei nu ar avea loc:

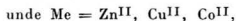
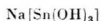
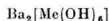


Reacții de adiție. Hidrați. Apa de cristalizare. Din cauza polarității ei, apa se poate adiona la multe substanțe, dînd hidrați. Forța de legătură din acești hidrați diferă însă de cea chimică, la cea capilară. Din studii asupra structurii hidraților, s-a ajuns la o împărțire care cuprinde cinci grupe, redată după forța de legătură în scădere:

- 1) apa de constituție;
- 2) apa de coordinație;
- 3) apa de anioni;
- 4) apa reticulară;
- 5) apa zeolitică.

Apa de constituție se găsește în acizii oxigenați ai metalelor grele și amfore, cît și în oxizii hidratați ai elementelor de trecere, sub formă de grupe hidroxilice. Așa de exemplu stannatul de sodiu conține trei molecule de apă de constituție, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \text{Na}_2^+$, care sînt cedate la încălzire mult peste 100° , cînd se descompune și substanța.

Nu s-au obținut săruri cu mai puțin de trei molecule de apă, iar cele care conțin mai multe molecule de apă, le cedează ușor. Același lucru este valabil pentru plumbiți, aluminați, zincati, cromiți etc.:



precum și pentru oxizii hidratați ai elementelor de trecere, de exemplu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ care formează rețele stratificate în care există straturi de OH^- . Tot acestei clase îi aparține o parte din sărurile bazice.

Din această categorie, eliminarea apei duce la distrugerea rețelei și descompunerea anionului complex.

Apa de coordinație. O serie de metale bivalente formează săruri cu apa de cristalizare: $\text{Me}^{\text{II}}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ în care $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$.

Așa de exemplu sarea de cobalt are 6 molecule de apă $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{X}_2$ în care $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_3^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_3^-, \text{NO}_3^-$ etc.

În mod identic se obțin tetraaquocationii $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ în care $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Be}$ etc., iar $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_3^-, \text{Br}^-, \text{SiF}_6^{2-}$ etc.

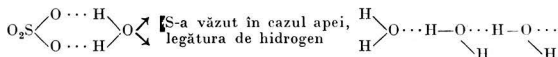
Metalele trivalente dau de asemenea hexaaquohidrați $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, în care $\text{Me} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Tl}, \text{Co}$, iar $\text{X} = \text{ClO}_3^-, \text{IO}_3^-$ halogeni.

În cazul metalelor grele, proprietatea de a forma aquocationi este strîns legată de valoarea mică a razei ionice și tendința accentuată a acestor elemente de a forma complecși. Roentgenografic, s-a dovedit că în combinațiile cationilor $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, în jurul atomului central metalic, se grupează octaedric moleculele de apă.

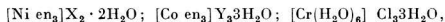
Tot ca apă de coordinație se găsește și apa din combinațiile izomere ale cromului: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Apa de anioni. În unele săruri cristalizate, unii anioni, în special SO_4^{--} , apar cu apă de cristalizare, deși nu există dovada că în soluție are loc o hidratare a anionilor. Așa de exemplu seria vitriolilor cu formula $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ în care $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}$ se formulează $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4 \text{H}_2\text{O}$. La fel $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se formulează ca $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4 \text{H}_2\text{O}$. Se vede deci că o moleculă de apă nu este legată de cation, ci de anion, ea putînd fi pierdută mai ușor decît celelalte.

Se crede că această moleculă ar fi legată de oxigenul din SO_4^{--} , prin legături de hidrogen:



Apa reticulară ocupă anumite locuri în rețeaua cristalină însă nu este legată chimic direct, nici de cation, nici de anion. Apa reticulară este deci apa liberă în rețea „adevărată apă de cristalizare”. Se cunosc o serie de hidrați în care, pentru fiecare atom de halogen, există o moleculă de apă, fără a fi legați direct însă:



în care: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Această apă ar putea fi legată de altă apă prin legături de hidrogen, fără a avea o legătură directă cu un cation sau anion.

Din determinările efectuate asupra rețelei cristaline a alaunilor $\text{Me}^{\text{III}} \text{Me}^{\text{I}} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, s-a constatat că în alauni, șase molecule de apă sînt grupate octaedric, în jurul Me^{III} , iar celelalte șase înconjură octaedric Me^{I} însă la o distanță atît de mare (în cazul K la 2,94 Å), încît nu poate fi vorba de $\text{Me}^{\text{I}} (\text{H}_2\text{O})_6$. Aceste șase molecule sînt legate mai slab în rețea, ceea ce dovedește deshidratarea alaunilor care se face ușor pentru $6\text{H}_2\text{O}$.

În cazul heteropoliacizilor, ex. $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, apa ocupă de asemenea spațiile libere din rețea.

Apa zeolitică se numește astfel deoarece se întîlnește la silicați de aluminiu și sodiu ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sau zeoliți.

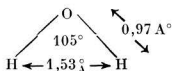
Aceste substanțe au o structură fibroasă, avînd în rețeaua lor o serie de canale în care pot intra moleculele de apă dispuse fără preferință. Această apă poate fi îndepărtată continuu și reversibil reluată, fără a avea loc o modificare a rețelei. În tipurile anterior studiate, prin îndepărtarea apei se forma o nouă fază solidă.

Rețelele cu apă zeolitică formează argilele, sărurile bazeice și hidroxizii metalelor bivalente, semihidratul de calciu etc.

Structura moleculei de apă. În molecula de apă, legăturile dintre oxigen și hidrogen sînt de natură covalentă. Conform structurii electronice a oxigenului, $1s^2 2s^2 2p^4$, cei doi electroni necuplați din substratul p vor cupla în plane perpendiculare, cu doi electroni a doi atomi de hidrogen (vezi legătura covalentă).

Între atomi ar trebui să se formeze deci un unghi de 90° , care însă datorită volumului relativ mare a atomilor de hidrogen față de volumul atomului de oxigen, cît și datorită respingerii electrostatice dintre electroni, este forțată să se mărească la 105° .

Se creează astfel un echilibru, la care cei trei atomi ocupă vîrfurile unui triunghi isoscel structură ce are un moment dipol permanent $M = 1,85$ debye. Din studiul spectrelor de bandă, s-au găsit 3 momente de inerție diferite, ce se pot explica doar printr-o aranjare triunghiulară a atomilor. Tot din spectrele de bandă s-au stabilit distanțele și unghiurile dintre atomi în molecula apei.



Datorită polarității apei, există posibilitatea de legătură a acesteia cu ea însăși, dînd molecula asociată, ca și legarea ei la diferite substanțe. În felul acesta se înțelege tendința apei de a solubiliza substanțe prin fenomenul de hidratare al ionilor din rețea sau hidratare a moleculelor unei alte substanțe polare. Prin hidratare se creează slabe legături între substanță și dizolvant. Substanța dizolvată se comportă ca un gaz limitat într-un spațiu și exercită în interiorul soluției o presiune—presiunea osmotică, fenomen studiat anterior.

Formarea hidraților substanțelor s-a văzut mai înainte.

Unele substanțe, cum este CaCl_2 , absorb vapori trecînd în $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apoi în $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, substanța numindu-se higroscopică. Lăsate în aer, cristalele de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ absorb în continuare vapori de apă formîndu-se o soluție; ele au devenit deliquescente. În cazul cînd substanțele pierd o parte din apa de cristalizare, ca $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ distrugîndu-se și coeziunea cristalului, se produce fenomenul de eflorescență.

Capitolul XII

ELEMENTELE HALOGENE

Elementele halogene se găsesc în grupa a VII-a a sistemului periodic. Ele sînt: fluorul, clorul, bromul și iodul. Tot aici e cuprins și elementul cu numărul de ordine 85, astatiniu, At, care însă nu este cunoscut bine nici pînă astăzi.

Toate aceste elemente sînt caracterizate prin prezența a șapte electroni în stratul periferic. De aici decurg o serie de proprietăți chimice ale acestor elemente. Astfel ele au o mare reactivitate chimică tinzînd să treacă în ioni

monovalenți negativi, mult mai stabili. Captarea unui electron stabilizează stratul periferic al electronilor. Combinațiile ce rezultă în acest fel au un caracter de săruri, în care elementul care a cedat electronul joacă rolul de ion pozitiv (metalic). Chiar numele de halogen, născător de sare, derivă de la această proprietate, adică proprietatea pe care o au aceste elemente ca prin unire directă cu metalele să dea săruri, fără să fie necesară prezența oxigenului, care înainte vreme se credea un component indispensabil al acizilor și implicit al sărurilor. Aceste elemente, în unire cu hidrogenul, dau naștere la substanțe cu caracter acid puternic, acizii halogenați.

Tot datorită configurației electronice a stratului periferic se deduce că aceste elemente ar putea avea valența pozitivă maximă egală cu șapte. Pe de altă parte, aceste elemente au proprietatea de a da ușor legături covalente. Molecula lor este biatomică. Nu se găsesc libere în natură, ci numai sub formă de combinații.

FLUORUL: F

Gr. atomică = 18,9984; *numărul de ordine* = 9; *valența* = 1.

Istoric. Ampère bănuiește existența unui element, analog clorului, din asemănarea clorurilor cu fluorurile. Încercările de a-l separa însă nu au dus la nici un rezultat, din cauza marelui sale activități chimice (atacă sticla, reacționează cu apa etc.). În anul 1886 Moissan reușește să prepare fluorul prin electroliza fluorurii de potasiu în acid fluorhidric anhidru. În acest scop s-a folosit de un vas de platină în formă de U, ale cărui ramuri erau închise cu dopuri de fluorină, prin care pătrundeau electrozii de iridiu-platină. Electroliza a fost efectuată la -23° , iar produșii se culegeau în niște tuburi tot de platină.

Pentru a face acidul fluorhidric anhidru bun conducător de electricitate, s-a adăugat fluorură de potasiu. Temperatura la care se lucra fiind scăzută, pe pereții tubului se depunea o pătură de cristale de KHF_2 , izolatoare. Fluorul degajat la anod antrena cu el și acidul fluorhidric care era însă reținut de fluorura de sodiu, așezată în tubul lateral de platină.

Starea naturală. Fluorul se găsește în scoarța pământului numai sub formă de combinații. Cantitatea totală este cam 0,02% (procente atomice). Minereul care conține cea mai mare cantitate de fluor este fluorina, CaF_2 . Chiar numele de fluor derivă de la fluorină care era folosită în metalurgie ca fondant (fluere înseamnă a curge). Fluorina se găsește în natură, uneori în cristale complet transparente care se utilizează în spectroscopie pentru studii în ultraviolet și infraroșu. Adeseori este colorată în galben, verde, albastru, datorită impurităților pe care le conține.

Varietatea transparentă se utilizează în spectroscopie pentru studiul în ultraviolet, 1 800—1 200 Å, iar în infraroșu 4μ — 9μ . O varietate colorată în negru, violet, miroase a fluor datorită descompunerii fluorurii de calciu, sub acțiunea radiațiilor emise de mineralele de uran ce însoțesc în natură fluorina. Culoarea s-ar datora calciului rămas într-o formă coloidală, în urma scindării fluorurii de calciu. Probabil și celelalte varietăți colorate se datoresc tot calciului rezultat prin iradiere radioactivă.

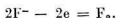
Alte minereuri care conțin fluor sînt : criolita, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, apatita, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$. După cum predomină fluorul sau clorul, avem fluoro- sau cloro-apatită.

Fluorul se mai găsește și în alte minerale, ca: topaz, turmaline, anumite mîce etc.

De asemenea se găsește în terenuri arabile cam 0,01%, de unde e luat de plante. Acumularea în plante a acestui element nu este caracteristică. Dintre plantele cultivate, relativ bogate în fluor sînt ceapa și lîntea. Se găsește și în corpul omenesc în special în dinți, oase, unghii și păr.

Prepararea. Fluorul elementar se obține greu din cauza reactivității chimice mari pe care o are. El atacă sticla și apa, de aceea se ivesc greutăți experimentale la prepararea lui. Acest lucru explică și izolarea relativ tîrzie a acestui element.

Pentru preparare se folosesc combinații care pun în libertate ioni de fluor în soluții sau topituri. Deoarece în ionii de fluor, electronul este legat deosebit de puternic, îndepărtarea acestui electron se poate face numai prin oxidare electrolitică:



Ca lichid de electroliză se folosește acidul fluorhidric anhidru, în care se dizolvă fluorura de potasiu, pentru a mări conductibilitatea electrică a acidului. Acidul fluorhidric anhidru, fiind o combinație homeopolară, nu

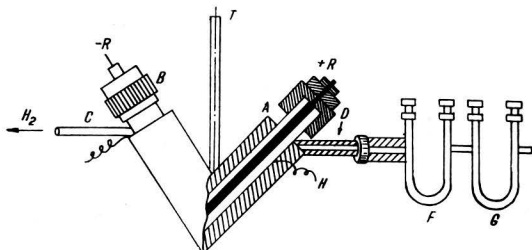


Fig. 100. Celulă electrolitică pentru prepararea fluorului.

conduce curentul electric. Se evită apa, deoarece fluorul atacă apa, punînd în libertate oxigen și reformînd acidul fluorhidric. Fluorul atacă și sticla, de aceea aparatul de electroliză se face din platină, cupru, grafit, argint, magneziu, care sînt mai puțin atacate, iar electrozii din nichel sau grafit. Toate legăturile aparatului se fac cu dopuri de fluorină sau criolit.

Nu se mai întrebuițează electrozi de platină ca în vechiul procedeu căci se pierde platină, pentru fiecare gram de fluor circa 5—6 g Pt, prin formare de K_2PtF_6 .

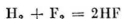
În figura 100 se vede una din diferitele celule electrolitice folosite la prepararea fluorului. O țevă de cupru A, în formă de V, cu diametrul interior

de 30 mm, iar grosimea pereților de 4 mm este acoperită cu un strat izolator de azbociment, pe care se înfășoară sîrma H pentru încălzirea electrică. Temperatura se controlează cu termometrul T . Electrozii R sînt de grafit (30 cm lung., 5 mm diametru) și sînt izolați de corpul vasului prin dopuri de bachelită, B . Electrolitul, KHF_2 topit se usucă înainte de întrebuințare (48 ore la 130°). Se întrebuințează 1 kg electrolit și un curent de 5 A și 12 V. În timpul electrolizei pe măsură ce electrolitul pierde acid fluorhidric, temperatura de topire se ridică, iar la 280° electrolitul este schimbat. Țevile C și D servesc pentru conducerea hidrogenului și fluorului. Țeava D este legată de tuburile F și G în formă de U , umplute cu fluorură de sodiu granulată care reține acidul fluorhidric antrenat de fluor. Se obține prin acest procedeu aproximativ 0,92 litri într-o oră. Deoarece KHF_2 are $p_t = 227^\circ$, s-a utilizat și combinația $KF \cdot 3HF$ care are $p_t = 56^\circ C$ într-o aparatură de cupru, argint, magneziu, aliaj Monel și electrozi de nichel.

Proprietăți fizice. Fluorul este un gaz de culoare galben-verzuie în straturi mai groase. Are un miros pătrunzător iritant. Molecula este biatomică și suferă o disociație termică, perceptibilă, abia la temperaturi foarte mari. Se lichefiază la -187° , dînd un lichid gălbui care răcit la -223° se solidifică într-o masă galbenă. Acesta răcit pe la -252° devine incolor ($d = 1,32$).

Proprietăți chimice. Fluorul este un metaloid monovalent, fiind cel mai activ dintre toți metaloizii. Acest lucru se datorește faptului că atrage puternic electronul ce îi lipsește pentru a-și completa stratul periferic de electroni.

Astfel el se combină cu hidrogenul la rece, chiar la întuneric, cu multă violență: reacția este însoțită de degajare de căldură și lumină. Această reacție se petrece chiar la -252° cînd hidrogenul este lichid și fluorul este solid:



Fluorul reacționează la rece cu bromul și iodul cu incandescență. Cu clorul reacționează numai la cald.

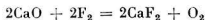
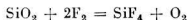
De asemenea, fluorul se combină cu majoritatea metaloizilor. Deoarece combinațiunile formate sînt volatile, formarea lor nu apără suprafața metaloidului de un atac continuu al fluorului. De aceea aceste reacțiuni au loc cu flacăra. Astfel: sulful, fosforul, arsenul, stibiul, siliciul, borul și cărbunele de lemn se aprind într-o atmosferă de fluor. Grafitul nu reacționează decît la roșu închis (600°). Diamantul este atacat la 700° , Au și Pt pe la 600° .

Nu se combină direct cu oxigenul și azotul, deoarece aceste elemente au și ele proprietăți metaloidice pronunțate.

Cu metalele se combină la rece. Așa, de exemplu, cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase reacția are loc cu multă energie dînd naștere la fluoruri de tipul $Me^I F$ [$Me = Li, Na, K, Rb, Cs$] sau $Me^{II} F_2$ [$Me^{II} = Ca, Sr, Ba$].

La fel se combină cu aluminiul, zincul și staniul. Totuși în unele cazuri, reacția se limitează la formarea unei pojghițe superficiale de fluorură a metalului care conservă metalul de un atac mai înaintat. Așa este cazul metalelor: cupru, nichel, magneziu, ceea ce explică folosirea acestora la confecționarea vaselor de producere și manipulare a fluorului. Metalele aur și platin reacționează cu fluorul numai la temperaturi mai ridicate.

Descompunerea oxizilor de către fluor se explică tot prin afinitatea mare a lui față de metaloidul sau metalul oxidului. Așa, de exemplu, sînt atacate sticla (cuarțul), varul etc.:



Descompunerea apei (cu degajare de oxigen ozonizat), a combinațiilor hidrogenate (SH_2 , NH_3 , HCl etc.) și a multor combinațiuni organice, cu formare de HF, se explică prin afinitatea mare a fluorului față de hidrogen.

Deplasează toți halogenii din sărurile lor:



Întrebuințări. Fluorul elementar este utilizat numai în laboratoare în scopuri științifice, din cauza dificultăților de obținere și manipulare a acestui gaz. E folosit la obținerea unor fluoruri care nu se pot obține pe altă cale, precum și ca oxidant foarte energetic.

A fost lămurit rolul ionilor F^- în electroliza pentru obținerea de peroxi săruri. Fluorul oxidează soluțiile acide de Cr^{3+} , la acid cronic, iar cele de Mn^{2+} , la acid permanganic.

În schimb combinațiile lui găsesc utilizări destul de largi în practică.

ACIDUL FLUORHIDRIC, HF

Preparare. Acidul fluorhidric se poate obține direct din elemente:



Reacția de formare este însă însoțită de explozie, de aceea ea nu poate sta la baza unei metode preparative.

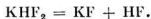
Obținerea tehnică a acidului fluorhidric se bazează pe acțiunea acidului sulfuric asupra fluorinei, CaF_2 , la cald, conform cu reacția:



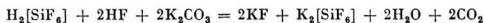
În practică, încălzirea are loc în retorte de fontă la 130° . Piese pentru conducerea și răcirea acidului fluorhidric se fac din plumb.

Se obțin soluții peste 70% HF și nu complet lipsit de apă, deoarece acidul sulfuric conține puțină apă.

Acidul fluorhidric conține o serie de impurități din materia primă și vasele instalației, așa, de exemplu, are: Fe, Pb, As, H_2SiF_6 , SO_2 , H_2O etc. Pentru o purificare sumară se distilă în vase de platină sau plumb îndepărtînd fruntea de distilare. Dacă dorim o purificare și mai înaintată, atunci se transformă acidul fluorhidric în bifluorură de potasiu, KHF_2 , care apoi după uscare la 120° se încălzește în vase de platină la $350^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$:



Se lucrează în felul următor: se neutralizează jumătate din acidul brut cu carbonat de potasiu, adăugându-se ulterior cealaltă jumătate:



prin adăugarea celeilalte jumătăți:



Fluosilicatul de potasiu, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, fiind foarte puțin solubil se filtrează, iar soluția este evaporată în vid, în vase de platină, pînă cînd cristalizează KHF_2 , care apoi se descompune prin încălzire, cum s-a arătat mai sus.

În felul acesta se obține acidul fluorhidric anhidru și pur. Se păstrează în cilindri de plumb sau vase de gutapercă ori de parafină.

Proprietăți fizice. Sub temperatura de $19^\circ,5$ acidul fluorhidric anhidru este un lichid incolor mobil, avînd densitatea ceva mai mică decît a apei: 0,99. Sub punctul de fierbere este miscibil cu apa în orice proporție. Deasupra punctului de fierbere, acidul fluorhidric este un gaz incolor. Din studiul densității de vapori moleculele acidului fluorhidric gazos în apropierea punctului de fierbere sînt asociate, avînd o compoziție medie aproximativă $(\text{HF})_n$. La o încălzire mai puternică, moleculele se depolimerizează așa încît pe la 90° greutatea moleculară este 20, corespunzînd formulei de molecule simple adică: HF.

Asocierea moleculelor se face prin legături de hidrogen



În stare lichidă anhidră, acidul fluorhidric este de asemenea puternic polimerizat și nu conduce curentul electric. Constanta dielectrică este aproape tot atît de mare ca și a apei, de aceea acidul fluorhidric lichid este un bun solvent pentru multe substanțe, dînd soluții bune conducătoare de curent. Dizolvă ușor fluoruri, sulfați și azotați ai metalelor monovalente.

Acidul fluorhidric este foarte solubil în apă, însă soluțiile au un caracter acid slab, din cauza disocierii electrolitice slabe. La fierbere, soluțiile apoase de acid fluorhidric dau un amestec azeotrop, ce distilă constant la 112° , avînd o concentrație de 37% HF.

La temperaturi scăzute, acidul fluorhidric dă cu apa o serie de hidrați: $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$; $\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{HF}$; $\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{HF}$.

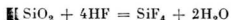
Dintre aceștia primul e relativ stabil; se topește la -35° și din punct de vedere chimic poate fi considerat ca fluorura de oxoniu $(\text{H}_3\text{O})\text{F}$.

Proprietăți chimice. Acidul fluorhidric este o combinație chimică homeopolară. De aceea proprietățile chimice depind de prezența sau absența apei. Cînd este complet anhidru, nu reacționează cu majoritatea metalelor decît la temperatură ridicată; de asemenea nu reacționează nici cu oxizii acestor metale. Totuși dacă o astfel de reacție ar avea loc, atunci ea se accelerează mereu datorită moleculelor de apă care se formează:



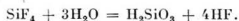
O astfel de reacție se numește reacție autocatalitică. În schimb, acidul fluorhidric în prezență de apă atacă majoritatea metalelor, precum și oxizii lor.

Deosebit de caracteristică și importantă din punct de vedere practic este reacția acidului fluorhidric cu bioxidul de siliciu, SiO_2 , care intră în compoziția sticlei. Reacțiile care au loc se petrec în prezența apei și sînt următoarele:



De aceea acidul fluorhidric nu poate fi preparat și nici păstrat în vase de sticlă, ci în vase de ebunit, gutapercă, parafină etc., asupra cărora nu are nici o acțiune.

Tetrafluorura de siliciu formată în prezență de multă apă se hidrolizează imediat refăcînd acidul fluorhidric și acid silicic care tulbură apa:



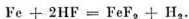
Pe reacția pe care acidul fluorhidric o dă cu SiO_2 , se bazează întrebuințarea acestui acid la operația de gravare pe sticlă. Această operație se face acoperind sticla cu un strat subțire de parafină sau ceară, pe care prin radere se scrie sau se desenează ceea ce dorim să gravăm și apoi obiectul astfel pregătit se supune atacului acidului fluorhidric. Părțile neacoperite sînt atacate, și anume ele sînt opace cînd lucrăm cu acid fluorhidric gazos sau transparente cînd lucrăm cu soluție de acid fluorhidric.

Acidul fluorhidric în soluție apoasă se comportă ca un acid monobazic. Este însă un acid slab ($K = 3 \cdot 10^{-4}$). Soluția ce se găsește în comerț conține 40% HF și are densitatea 1,13.

Acidul fluorhidric fumează la aer, vaporii au un miros înțepător și sînt toxici. Atît vaporii cît și soluția acționează caustic asupra pielii și mucoaselor, producînd răni dureroase și greu de vindecat, mai ales sub unghii. De aceea operațiile cu acid fluorhidric se fac cu grijă contra acestor răniri sau intoxicații. În afară de acțiunea acută iritantă asupra mucoaselor provoacă căderea unghiilor și dinților. De asemenea este un toxic al protoplasmei celulare, favorizînd precipitarea calciului din organism. Ca prim ajutor în intoxicații se administrează soluții de clorură de calciu 2%. Rănile de pe piele se spală îndelung cu apă rece și apoi se ung cu o pastă de MgO în glicerină.

Acidul fluorhidric, ca și fluorurile, poate da naștere la intoxicații cronice în urma inspirării îndelungate a vaporilor sau a prafului de fluoruri, cum este cazul în industria fluorului, aluminiului sau superfosfaților. Rezultatul unei astfel de intoxicații cronice este pierderea dinților și o diminuare treptată a rezistenței oaselor care merge pînă la ruperea lor.

Deși este un acid slab, acidul fluorhidric atacă majoritatea metalelor, afară de Au și Pt, reacția avînd loc cu degajare de hidrogen și formarea sării respective:



Totuși din cauza solubilității reduse a multora din fluorurile formate, atacul acidului se limitează la suprafața metalului, deoarece fluorura insolubilă formată, fiind aderentă la suprafața metalului, rupe contactul dintre acid și metal. În acest fel se comportă cuprul și plumbul, fapt care face ca aceste metale să fie folosite pentru construirea vaselor în care se păstrează acidul fluorhidric.

Amestecul de acid fluorhidric și acid azotic atacă energic: B, Si, Nb, Ta, Mo și aliajele lor.

Acidul fluorhidric are tendința accentuată de a da săruri cu oxizii metalelor și ai metaloizilor. Fluorurile metaloizilor și semimetalelor sînt gazoase sau lichide, chiar la temperatura obișnuită, cristalizînd numai la temperaturi foarte joase. Rețeaua lor este moleculară. Aceste fluoruri nu se dizolvă în apă, deoarece hidrolizează dînd acid fluorhidric și acidul corespunzător.

Sărurile acidului fluorhidric se numesc fluoruri. Majoritatea lor sînt insolubile în apă. Solubile sînt cele ale metalelor: Na, K, Ag, Al, Sn și Hg. Toate sînt toxice. Fluorurile alcaline se combină cu o moleculă de acid fluorhidric dînd fluoruri acide de forma MeHF_2 . Aceste fluoruri se descompun, în general, ușor sub acțiunea căldurii. Celelalte fluoruri ale metalelor sînt în general solubile în apă însă sînt parțial hidrolizate, soluția avînd un caracter alcalin.

Puțin solubile sînt fluorura de Li, Cu și Pb. Fluorura de calciu, CaF_2 , este insolubilă în apă. Se cunosc, de asemenea, o serie de fluoruri complexe în special cu elemente tetravalente și trivalente, ca: fluosilicați, fluotitanați, fluostanați, fluozirconați, de constituție izomorfă $\text{Me}_2 [\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6]$. În stare pură se cunosc acizii corespunzători: H_2SiF_6 , H_2SnF_6 , H_2TiF_6 .

De asemenea, corespunzător criolitei, fluoaluminatului de sodiu, Na_3AlF_6 , se cunoaște fluoferitul de sodiu Na_3FeF_6 , insolubil în apă și care servește la determinarea cantitativă a fluorurilor alcaline.

Întrebuințări. Acidul fluorhidric, în afară de atacarea sticlei, se utilizează la analiza silicaților și minereurilor. De asemenea la îndepărtarea nisipului, la turnarea metalelor.

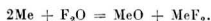
Acidul fluorhidric sau fluorura de sodiu se întrebuințează ca antiseptic în industria alcoolului pentru distrugerea bacteriilor nedorite în fermentație (împiedică fermentația butirică și lactică), drojdia de bere acomodată nesuferind nici o influență. De asemenea un adaos de fluoruri împiedică fermentarea zeturilor în tăbăcărie. Fluorurile de sodiu, zinc și cupru se folosesc pentru impregnarea lemnului pe care îl conservă de acțiunea distructivă a putrezirii (traverse de cale ferată).

Combinările oxigenate ale fluorului. Fluorul se combină cu oxigenul numai indirect și relativ greu. În anul 1927, Lebeau și Damiens observă formarea F_2O , la electroliza topiturii de $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$, sub temperatura de 100° și în prezență de umiditate. Combinația gazoasă de F_2O a fost separată prin trecerea amestecului gazos prin apă, ea fiind puțin solubilă, pe cîtă vreme fluorul reacționează cu apa, cu degajare de oxigen.

F_2O se obține cu un randament mai bun prin trecerea unui curent de fluor (1 l/sec) printr-o soluție 2% de NaOH:



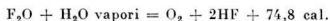
Gazul se condensează prin răcire și se fracționează. În anul 1930, Ruff îl prepară în stare pură și din determinarea densității de vapori îi stabilește formula: F_2O . Este un gaz incolor, cu miros caracteristic. Punctul de fierbere este de $-144^{\circ},8$, punctul de topire de $-223^{\circ},8$, iar în stare lichidă are o culoare galbenă. Spre deosebire de combinația corespunzătoare a clorului, Cl_2O nu este exploziv. Cu toate acestea, F_2O reacționează ușor și se descompune prin încălzire cu metale, formându-se oxizi și fluorurile respective:



F_2O în stare uscată se descompune prin încălzire sau expunere la lumină, în oxigen și fluor.

Cu sulful formează bioxid și tetrafluorură de sulf, iar cu fosforul, oxifluorura de fosfor.

În amestec cu hidrogenul și aprins cu o scînteie electrică, ca și în amestec cu vapori de apă, explodează:



F_2O se dizolvă în apă, dar nu se formează acid hipofluoros HFO și deci soluția nu va avea un caracter acid.

Este un oxidant puternic, în soluția apoasă. Oxidează sărurile de Cr^{3+} la cromati, iodura de potasiu la iod etc.:



Structura moleculei, stabilită prin determinări de difracție ale electronilor (1935) și studii în infraroșu, este următoarea:

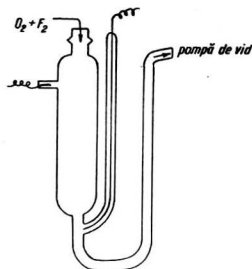


Fig. 101. Aparatură pentru prepararea F_2O_2 .

Aparatura se confecționează din cuarț și se răcește cu aer lichid (fig. 101). Prin trecerea descărcărilor electrice obscure, componenții amestecului gazos intră în reacție, depunându-se pe pereții vasului cristale galbene, portocalii de F_2O_2 , care se topesc la $-163^{\circ},5$ dînd un lichid roșu.

În stare gazoasă este de culoare cafenie, iar din determinarea densității de vapori i s-a stabilit formula F_2O_2 . La presiune obișnuită și la -100° se descompune lent în F_2 și O_2 .

Dacă acizii HFO și HFO_3 nu există, în schimb se pare că se formează sărurile acestora. La 50° , prin acțiunea fluorului asupra unei soluții de KOH 50% și prin evaporare și retopire, produsul mai conține un oxidant care nu se știe dacă este KFO sau KFO_3 .

Obținerea electrolitică a fluoratului de argint AgFO_3 , dintr-un amestec de hidroxid de potasiu și fluorură de potasiu, într-o capsulă de argint drept catod și anod de grafit, nu este încă sigură.

CLORUL, Cl

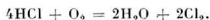
Gr. atomică = 35,453; *număr de ordine*: 17; *valența* = 1,3,5,7

Istoric. Clorul a fost descoperit de Scheele în anul 1774 din piroluzită și acid clorhidric și a fost considerat ca un compus oxigenat al unui element necunoscut, din cauza proprietăților sale oxidante. În 1810, Davy a fost cel care l-a considerat element și i-a dat numele după culoarea sa galben-verzuie. În urma studiilor lui Gay-Lussac și Thénard, asupra iodului, ideea de a fi considerat ca element a fost unanim admisă.

Starea naturală. Clorul nu se găsește liber în natură, din cauza marelui reactivității. Îl întâlnim sub formă de combinații foarte variate. Cantitatea totală de clor din scoarța pământului este cam de 0,19%. Caracteristic pentru acest element este răspîndirea mare a lui în cele mai diferite minereuri însă în cantități mici. În urma acțiunii apei asupra acestor minereuri și dezagregării lor în timpurile geologice, părțile solubile au fost dizolvate și transportate în apa mării. În apa mării se găsesc cam 2% ioni de clor alături de ionii de Na^+ , Mg^{++} , K^+ . Din apele mărilor s-au format, prin evaporare, uriașe depozite de sare care se găsesc în scoarța pământului și de unde se exploatează. Clorura de sodiu, NaCl găsită din abundență în țara noastră, este materia primă pentru obținerea celorlalte combinații ale clorului. Se mai găsește sub formă de CaCl_2 , carnalit, $\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloropatit, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$, sodalit, $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$.

Clorul se întâlnește, de asemenea, ca acid clorhidric în gazele vulcanice. Corpul omenesc conține cam 0,25% clor din greutatea sa.

Preparare. 1) *Metode de laborator.* Toate metodele de preparare ale clorului în laborator se bazează pe oxidarea acidului clorhidric cu diferiți oxidanți, conform cu reacția:



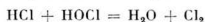
Din acid clorhidric (sau clorură de sodiu) și acid sulfuric (amestecat cu piroluzită, MnO_2), la o slabă încălzire. Intermediar se formează tetraclorură de mangan, care se descompune cu degajare de clor:



Prin această reacție, chimistul Scheele, în anul 1774, a descoperit clorul; tot această reacție a stat la baza procedurii industriale de obținere a clorului după Weldon (1866), înainte de a se introduce metoda electrolitică. Clorura manganosă tratată cu var și aer regenerează bioxidul de mangan care era folosit din nou, așa încît se poate spune că oxidantul este oxigenul din aer.

La fel ca MnO_2 reacționează și bioxidul de plumb, PbO_2 .

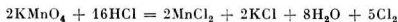
Acidul clorhidric poate fi oxidat la rece, cu diferiți oxidanți, în vederea preparării a mici cantități de clor. Așa, de exemplu, clorura de var:



Tot așa acționează cloratul de potasiu:



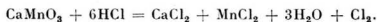
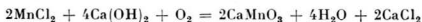
Atunci cînd e nevoie de mici cantități de clor curat se folosește ca agent oxidant permanganatul de potasiu sau bicromatul de potasiu:



Pentru purificarea gazului obținut se spală mai întîi prin trecere prin apă și apoi prin acid sulfuric.

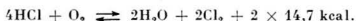
2) *Metode industriale.* Există două metode de preparare a clorului industrial, pornind de la acid clorhidric sau cloruri și care astăzi nu mai reprezintă decît un interes istoric.

Una din aceste metode este cea a lui Weldon, care folosește clorura de mangan rezultată din reacția lui Scheele și care se tratează cu lapte de var, trecîndu-se apoi prin ea un curent de aer. Se obține manganitul de calciu care servește ulterior la oxidarea acidului clorhidric:



Procedeul este mai economic decît acela de oxidare a acidului clorhidric cu bioxid de mangan, deși se consumă o cantitate mai mare de acid clorhidric, deoarece nu necesită o nouă cantitate de bioxid de mangan.

O a doua metodă este aceea a lui Deacon, bazată pe reacția reversibilă:



Reacția este exotermă și are loc cu contracție de volum (de la 5 la 4 molecule). Contracția însă fiind mică, mărirea presiunii nu influențează mult asupra randamentului, așa încît se lucrează la presiune ordinară.

Deși reacția este exotermă, viteza de reacție de descompunere a acidului clorhidric este extrem de mică sub 800° și nu poate avea o aplicație industrială. Deacon înlătură acest inconvenient prin utilizarea catalizatorului CuCl_2 , cu ajutorul căruia se coboară temperatura optimă de reacție la $450\text{--}490^{\circ}$.

Reacția este deplasată spre dreapta și prin introducerea unui exces de aer, ajungându-se la un randament de 75%, când se lucrează cu un amestec de 25% HCl gazos.

Randamentul, fiind influențat de umiditate, se lucrează cu gaze cât mai uscate.

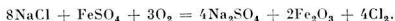
Operația se conduce în felul următor: se încălzește amestecul gazos la 400° , trecându-se apoi peste catalizator (căărămizi poroase impregnate cu soluție de CuCl_2 , slab acidă). După ieșirea din aparatul de cataliză, acidul nereacționat și vaporii de apă se condensează într-un refrigerent. Urmele de acid sînt reținute într-un turn spălător, umplut cu cocs, peste care curge apă. În felul acesta se obține un amestec de aer și clor de 11% clor.

Se mai poate obține clor pe cale pur chimică, prin descompunerea la cald a clorurii de magneziu de către oxigenul din aer:

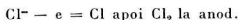
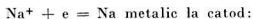


Reacția fiind reversibilă, pentru obținerea unui randament acceptabil e necesară o temperatură de 750° .

Prin calcinarea unui amestec de sulfat feros și clorură de sodiu într-un curent de aer, se obține de asemenea clor:



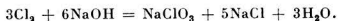
Fabricarea clorului din acid clorhidric sau cloruri prin oxidare, după procedeul Weldon sau Deacon, are o aplicare din ce în ce mai restrînsă. Tehnic, clorul se obține prin electroliza soluțiilor de clorură de sodiu rezultînd în același timp NaOH în baie, clor și hidrogen. Ionii clorurii de sodiu sub acțiunea curentului electric sînt dirijați la polul de nume contrar, unde primesc, respectiv cedează, electronul lor:



Sodiul metallic reacționează numaidecît cu apa dînd hidrogen, care se degajă și NaOH , care rămîne în baie:



Clorul are o oarecare solubilitate în apă, așa că se va degaja numai cînd soluția de clorură de sodiu din jurul anodului va fi saturată în clor. Hidrogenul ce se degajă la catod, avînd solubilitatea mică, iese din soluție. În acest fel, în soluție rămîne clor dizolvat la anod și hidroxid de sodiu la catod. Din cauza curenților ce se nasc în soluție, aceste produse se amestecă și reacționează între ele dînd hipocloritul de sodiu la rece, sau clorat de sodiu la cald:



Produsele rezultate în urma acestor reacții sînt și ele disociate în ioni și vor suferi și ele o electroliză, complicînd în acest fel fenomenul. De aceea, pentru a prepara clor și implicit hidroxid de sodiu și hidrogen, trebuie să se separe spațiul anodic de cel catodic pentru a împiedica reacția dintre clor și

hidroxidul de sodiu. Sistemele întrebunțate în acest scop sînt: procedeul cu diafragmă, cu clopot sau cu mercur. Dintre acestea, procedeul cu diafragmă este cel mai des folosit. Diafragma se face din ciment poros, azbest, silice poroasă etc. Catodul se face din fier, iar anodul din grafit sau și mai bine din magnetită. În figura 102 redăm schița unei astfel de celule de electroliză. Soluția din spațiul catodic se schimbă cînd concentrația hidroxidului de sodiu atinge 8%. Clorul preparat în acest fel este aproape curat (98%); el se usucă și se presează în cilindrii de oțel sub care formă este dat în consum. Uneori se lichefiază și se dă în consum ca atare.

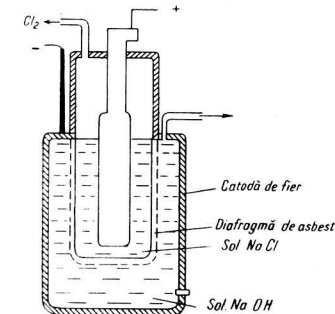


Fig. 102. Celulă pentru prepararea electro-litică a clorului.

În procedeul cu clopot (fig. 103), anodul de grafit este așezat într-un clopot atîrnat în soluție de clorură alcalină. Catodul este o tablă de fier care înconjură clopotul. Clorul format se strînge sub clopot și iese afară pe la partea superioară. Soluția de NaOH,

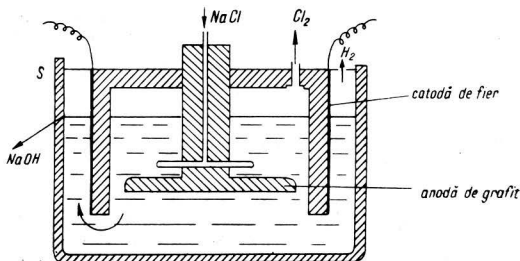


Fig. 103. Schița instalației pentru prepararea clorului, după procedeul cu clopot.

de densitate mare se așază la fund și, datorită NaCl care o împinge între spațiul dintre clopot și celulă, iese prin tubul lateral S. Clorura de sodiu se scurge printr-un tub vertical pătrunzînd în baia electrolitică. Dacă scurgerea

lichidului de la anod la catod se face cu o viteză destul de mare, difuziunea hidroxidului de sodiu nu are loc. Hidrogenul degajat la catod se colectează din spațiul din exteriorul clopotului.

Procedeul cu catod de mercur se bazează pe faptul că potențialul de depunere al metalului alcalin scade din cauza tendinței metalelor alcaline de a se

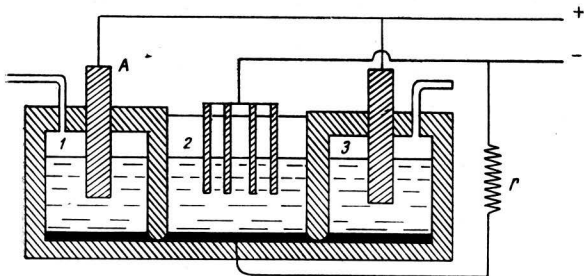


Fig. 104. Schița instalației pentru prepararea clorului, după procedeul cu catod de mercur.

alia cu mercurul, iar potențialul de separare al hidrogenului este mult mărit din cauza supratensiunii acestuia la separarea pe mercur. În felul acesta, electrolizând o soluție concentrată de clorură de sodiu și folosind un catod de mercur, se va degaja clor și numai o cantitate mică de hidrogen în comparație cu separarea sodiului.

Bazate pe acest principiu, s-au realizat o serie de variante tehnice. Una dintre ele este reprezentată în figura 104. Electrolizorul este format din trei compartimente, dintre care cele două compartimente de extremă (1,3) sînt umplute cu soluție de NaCl, iar cel din mijloc (2) cu o soluție diluată de NaOH. Pe fundul vasului este un strat de mercur, care, grație faptului că pereții despărțitori ai celulei nu sînt pînă la fund, poate circula dintr-un compartiment în altul, fără a permite însă circulația electrolitului.

Mercurul din compartimentul 1 și 3 joacă rol de catod, anodul fiind din grafit, iar în compartimentul 2, mercurul este anod, catodul fiind format din bare de fier.

Ca să nu se oxideze mercurul, se pune polul de fier în scurtcircuit cu mercurul de pe fundul vasului.

Alt sistem este format dintr-o cuvă prismatică de ciment, prevăzută cu o serie de anodi de grafit ce pătrund în soluție de NaCl (fig. 105).

Catodul formează mercurul care circulă de la o extremitate la alta, cu o viteză de 1 m/min. Se împiedică difuziunea clorului de la anod spre amalgamul de sodiu, lăsîndu-se să circule la suprafața mercurului, în același sens cu acesta, o soluție de clorură de sodiu. Aceasta, difuzînd în electrolit, împiedică difuzarea clorului. Amalgamul trece apoi într-o altă celulă umplută cu

apă, în care pentru accelerarea descompunerii se face o pilă scurtcircuit între amalgam și niște plăci de fontă în formă de V. Hidrogenul care se obține este foarte pur.

Procedeul cu catod de mercur dă o soluție concentrată de hidroxid de sodiu, lipsit de clorură de sodiu, clorul obținut este mai pur decât prin sistemul cu diafragmă, dar se formează hidrogen într-o proporție destul de mare,

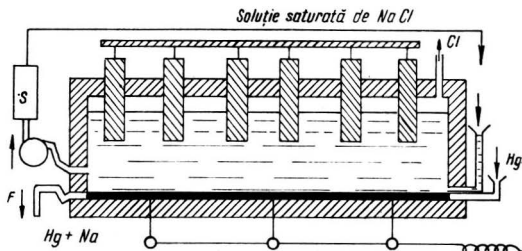


Fig. 105. Schița instalației pentru prepararea clorului, după procedeul cu anod de grafit.

care poate duce la accidente. Sistemul se utilizează când clorul se întrebuințează în stare gazoasă. În cazul când se lichefiază clorul, se usucă întâi cu acid sulfuric concentrat, iar apoi se comprimă la 6 atm ($t = 15^{\circ}$) în recipiente de oțel. Clorul lichid din comerț conține aproximativ 98,6 Cl_2 , 0,3% CO_2 , 0,2% O_2 și 0,9% N_2 .

Proprietăți fizice. Clorul este un gaz galben-verzui, culoare de unde îi vine și numele (chloros-verde). Are un miros sufocant și atacă puternic mucoasele. Inspirat, chiar în cantități mici, în urma atacării mucoasei plămînilor se produc edeme care uneori sînt mortale. Simptomul de intoxicație cu clor, între altele, este și apariția unei tuse dureroase. Celui intoxicat cu clor i se recomandă un repaus absolut, pentru a preveni edemul pulmonar, inspirarea de vapori de anilină sau vapori de alcool și eter, apoi inhalatii cu oxigen curat. Intoxicațiile cronice cu clor produc o colorație verzuie a pielii, îmbolnăvirea bronhiilor, o slăbire pronunțată și o îmbătrânire prematură. Totuși o foarte mică cantitate de clor se pare că are o acțiune antiseptică și este un remediu contra guturaiului. Este de 2,5 ori mai greu decât aerul, lucru care face să poată fi transvasat prin simplă sifonare: $1 \text{ l } \text{Cl}_2 = 3,22 \text{ g}$ la 0° și 1 atm.

Prin răcire la presiunea ordinară se lichefiază la -34°C . La 4 atmosfere se lichefiază la 0° , iar la 6 atmosfere se lichefiază la $+20^{\circ}$, așa încît în cilindri, la presiuni peste 6 atmosfere, clorul este lichid la temperatura ordinară. Clorul lichid este de culoare galbenă. Răcit la $-102,4^{\circ}$ se solidifică într-o masă de culoare galbenă.

Clorul gazos se dizolvă în apă cam 2,3 volume la temperatura ambiantă. Soluția aceasta se numește apă de clor. Dacă se răcește o astfel de soluție

la $+8^{\circ}$ se separă din ea un hidrat al clorului $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, cristale incolore sau slab gălbui. Cu ridicarea temperaturii, acest hidrat se descompune cu degajare de clor.

Clorul se dizolvă foarte puțin în soluții apoase saturate de NaCl , de aceea astfel de soluții se folosesc pentru colectarea clorului în locul apei curate care-l dizolvă sau a mercurului care e atacat.

Din contra, unele lichide organice dizolvă clorul mult mai bine decât apa. Cel mai indicat solvent este tetraclorura de carbon, cu care clorul nu reacționează.

Molecula de clor gazos este biatomică, stabilă la încălzire. Abia peste 1200° începe să fie perceptibilă o disociere termică. La 2500° , gradul de disociere este 85%.

Proprietăți chimice. Din cauza afinității mai mici față de electron decât a fluorului, este mai puțin activ decât acesta. De aceea, fluorul înlocuiește clorul în combinațiile lui:



cu iodul dă: ICl și ICl_3 .

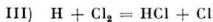
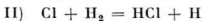
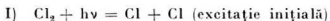
Clorul însă este și el un element foarte activ. Se combină direct cu toate elementele afară de oxigen, carbon, iridiu și gazele inerte. Combinațiile acestor elemente cu clorul (exceptând gazele inerte) se obțin pe cale indirectă.

Clorul se unește direct cu hidrogenul formînd acid clorhidric. Hidrogenul arde în clor și invers, clorul arde în hidrogen. Reacția poate avea loc prin aprindere sau sub influența luminii solare (reacție fotochimică). Reacția se petrece cu mare dezvoltare de căldură:

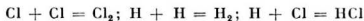


Un amestec de clor și hidrogen la temperatura ambiantă și la întuneric nu reacționează. Reacția are loc mai încet la lumină difuză și se petrece cu explozie la lumina solară directă, sau iluminare cu magneziu arzînd.

Această reacție, care stă la baza formării acidului clorhidric sintetic, se explică în felul următor: o moleculă de clor primește energie de la razele ultraviolete, în urma căreia se disociază în atomi (I). Atomul de clor ia hidrogenul de la o moleculă de hidrogen lăsînd liber celălalt atom de hidrogen (II), care la rîndul lui se va combina cu un atom de clor al unei molecule de clor, lăsînd celălalt atom de clor liber (III). Schematic avem:



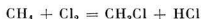
În acest fel, reacția continuă mai departe. Aici avem de-a face cu o reacție înlănțuită. Posibilitatea ca acest lanț să se rupă la un moment dat în urma unor reacții de tipul:



este mică, dar nu este exclusă. În faza gazoasă, probabilitatea ciocnirilor atomilor de clor, respectiv a atomilor de hidrogen, este mai mică datorită numărului mic de atomi liberi, față de numărul moleculelor din amestec, așa încât sînt mult mai multe șanse ca acești atomi liberi să întâlnească molecule ale celuiilalt element cu care prin ciocnire să dea acid clorhidric, decît a ambilor atomi unul cu celălalt. Calculele făcute asupra acestei reacții arată că în urma unui singur impuls prin iluminare sau încălzire, reacția de formare a acidului clorhidric continuă în lanț dînd pînă la 100 000 de molecule de acid clorhidric, în timp ce reacțiile de rupere a lanțului, ca de exemplu: $H + H = H_2$, se produc abia una la un milion de ciocniri.

Din cauza afinității mari a clorului pentru hidrogen, clorul poate lua hidrogenul chiar din combinațiile acestuia. Așa, de exemplu, substanțele organice reacționează cu clorul formînd acid clorhidric și derivați halogenați.

De exemplu:



Cum însă afinitatea clorului este mai mare pentru hidrogen, de multe ori, și mai ales în reacții vii, hidrogenul este scos din substanța organică, fără ca clorul să intre în locul hidrogenului scos și atunci se pune în libertate carbonul substanței organice, în loc să se formeze derivați halogenați, deoarece clorul nu se combină direct cu carbonul. Așa se explică de ce gazul de iluminat, sau o luminare, arde în clor cu mult fum. Ba mai mult, o hîrtie îmbibată în esență de terebentină, introdusă în clor, după cîteva secunde se aprinde. Aceasta se datorește faptului că elementul clor scoate hidrogenul din esență de terebentină cu care dă acid clorhidric, reacție legată de o mare dezvoltare de căldură care se acumulează și apoi aprinde restul esenței de terebentină care arde în clor punînd în libertate carbonul sub formă de fum abundent. Reacția ce are loc este următoarea:



Clorul se unește și cu hidrogenul altor substanțe, chiar anorganice. Așa, de exemplu, ia hidrogenul legat de halogenii mai puțin activi decît el:

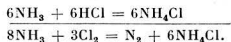


Deci clorul deplasează bromul și iodul din acizii lor.

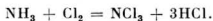
La fel ia hidrogenul de la hidrogenul sulfurat, punînd în libertate sulful:



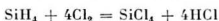
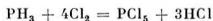
Introdus într-o atmosferă de amoniac, clorul arde spontan obținîndu-se azot și acid clorhidric, care cu excesul de amoniac dă o ceață deasă de clorură de amoniu:



În cazul cînd există un exces de clor și în absența apei, se obține triclorura de azot:



Clorul acționează și asupra combinațiilor hidrogenate ale fosforului, arseniului, siliciului:

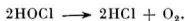


Cu apa, clorul reacționează dînd naștere la acid clorhidric și acid hipocloros:



Deci o soluție de clor în apă, pe lingă clor dizolvat fizic, va cuprinde și un amestec al celor doi acizi. Reacția este reversibilă și deci incompletă.

Sub acțiunea luminii solare, acidul hipocloros se descompune conform cu reacția:

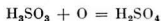


În primul moment, oxigenul pus în libertate este atomic și deci puternic oxidant. O soluție de apă de clor, expusă la lumină, dă oxigen care se degajă sub formă de bășicuțe. Așa se explică de ce apa de clor este un puternic oxidant, proprietate folosită la decolorarea textilelor și a hîrticii. La fel se explică de ce florile și frunzele verzi sînt decolorate în clor, ca și atacarea mucoaselor organismului.

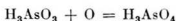
În urma acestor reacții, apa de clor, la învechire și mai ales la lumină, se descompune total așa încît, după un timp în soluție nu găsim decît acid clorhidric, deoarece echilibrul de reacție s-a deplasat spre dreapta. De aceea apa de clor trebuie păstrată în sticle negre sau brun-închise.

Descompunerea apei de clor este ușurată prin prezența substanțelor oxidabile, ca: bioxid de sulf, trioxid de arsen, săruri feroase etc.

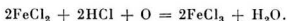
Soluția de bioxid de sulf nu precipită cu clorura de bariu. Adăugîndu-se apă de clor, precipită sulfat de bariu, clorul acționînd prin intermediul oxigenului atomic rezultat în urma descompunerii apei de clor:



Acidul arsenios trece la acid arsenic:



sau se oxidează o soluție de clorură feroasă:



La fel cum reacționează cu hidrogenul, clorul reacționează și cu alți metaloizi. Sulful aprins și introdus în clor continuă să ardă. Fosforul se aprinde după un timp, în clor. Se aprind de la sine și pulberile fine de arsen, stibiu, siliciu, aruncate în clor. Aprinderea se datorește căldurii mari care se degajează prin unirea acestor elemente cu clorul.

Caracterul pronunțat electronegativ al clorului explică combinarea lui cu toate metalele. Totuși, clorul perfect uscat nu reacționează la temperatura ordinară de loc sau foarte greu cu metalele.

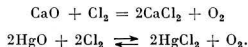
Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase reacționează puternic cu clorul, mai ales în prezență de urme de apă. În stare de pulberi fine sau bande subțiri se aprind și ard în clor, mai ales după o ușoară încălzire metalele: bismut, cupru, staniu, aluminiu, plumb, dînd clorurile respective.

Staniul este atacat la 150° de către clorul uscat cu formare de SnCl_4 , pe cînd fierul în aceleași condiții nu este atacat. Această proprietate este aplicată la recuperarea staniului din resturile de tablă cositorită (cutii de conserve). La fel se explică și de ce clorul lichid, perfect uscat, poate fi păstrat în cilindri de oțel la temperatura ordinară.

Metalele grele, ca aurul și platina, sînt transformate de către clor (în prezență de umiditate) în clorurile respective.

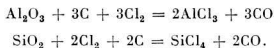
Clorul reacționează cu soluții de hidroxizi alcalini, dînd hipocloriți și cloruri la rece sau clorați și cloruri la cald.

La temperaturi ridicate se combină cu oxizii metalelor, punînd în libertate oxigen. De exemplu:



În cazul cînd oxidul galben de mercur a fost încălzit, în prealabil, trecînd în cel roșu, reacția duce la formare de oxigen, ca în reacția de mai sus, în caz contrar duce la formare de oxid de clor: $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$.

Clorul în prezența cărbunelui, sau prin descompunerea tetraclorurii de carbon la 500°, acționează asupra oxizilor de aluminiu, siliciu, bor, zircon, titan.



La presiune redusă și sub acțiunea descărcărilor electrice, clorul se activează ($\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$) și reacționează cu hidrogenul și la întuneric, iar în stare uscată reacționează cu metalele.

Deosebit de importante sînt reacțiile clorului cu substanțele organice cu care dă produși de substituție sau alipire, produși care servesc apoi la obținerea de numeroase substanțe noi cu multe aplicații practice și tehnice.

Întrebuințări. Clorul se utilizează la fabricarea acidului clorhidric sintetic, precum și la numeroase combinații anorganice: hipocloriți, clorură de var, clorați, cloruri. La prepararea unor substanțe organice: cloroform, tetraclorură de carbon și alți derivați halogenați, care sînt folosiți ca dizolvanți, insecticide etc. Se folosește la recuperarea staniului de pe tabla cositorită.

Din cauză că dizolvat în apă, clorul acționează oxidant, el este folosit ca decolorant sau produs de albire, în special pentru fibrele textile celulozice și a hirtiei. Celuloza și fibrele textile decolorate cu clor sînt apoi bine spălate cu o soluție de tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), care îndepărtează resturile de clor, care altfel atacă mai departe fibrele, distrugîndu-le. Pentru aceste acțiuni agresive ale clorului asupra fibrelor, astăzi se tinde să fie înlocuit cu alți decoloranți mai blînzi.

Tot din cauza caracterului oxidant al soluțiilor apoase ale clorului, acesta e utilizat ca dezinfectant puternic. Distruge rapid microorganismele din apa de băut sau de pe obiectele ce trebuie sterilizate. La fel e folosit ca dezodorizant, în special pentru ape industriale ce conțin substanțe rău mirositoare sau substanțe putrede.

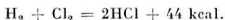
În cauza acțiunii sale distructive asupra țesuturilor, clorul a fost folosit în primul război mondial ca gaz de luptă, el ca atare sau compuși derivați, ca: fosgenul, iperita etc.

ACIDUL CLORHIDRIC, HCl

Istoric. A fost obținut de Glauber în secolul al XVII-lea, din clorură de sodiu și acid sulfuric, prin încălzire, iar mai tîrziu a fost studiat de Gay-Lussac, Thénard și Davy care ajung la concluzia că este vorba de o combinație hidrogenată a clorului.

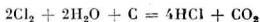
Stare naturală. Acidul clorhidric se găsește în natură atît liber, cît și sub formă de săruri, cloruri. Liber se găsește în emanațiile vulcanice și, ca atare, în apele din regiunile vulcanice. Apoi se găsește în sucul gastric al animalelor, în special al celor carnivore, în concentrație de 0,3—0,4% avînd un rol însemnat în digestie, precum și ca agent de distrugere a microbilor patogeni care ar ajunge în organism (exemplu: febra tifoidă, holera etc.). O concentrație sporită de acid clorhidric în sucul gastric dă senzații de „arsuri” care se combat cu mici cantități de bicarbonat de sodiu, NaHCO_3 sau MgO . Cantități prea mici de acid clorhidric în sucul gastric sînt dăunătoare digestiei și se combat prin ingerarea unor soluții diluate de acid clorhidric.

Prepararea. Acidul clorhidric se prepară direct din elemente:



Elementele necesare sintezei se produc la electroliza clorurii de sodiu cînd se prepară hidroxid de sodiu. Reacția se produce cu explozie la încălzire și lumină; au loc reacții înlănțuite (v. proprietățile chimice ale clorului). Pentru ca reacția să aibă loc liniștit, amestecul de gaze se face chiar în momentul arderii lor. Acest lucru se realizează în practică, arzînd hidrogenul într-o atmosferă de clor sau invers, într-un vas de cuarț în care se aduc clorul și hidrogenul prin conducte separate. Camera aceasta de reacție se umple de obicei cu material refractar care are rolul de regulator termic al reacției. Combustia se face în absență de lumină.

Tot în scopul de a înlătura exploziile, într-o variantă a procedului, se pune în contact clorul cu vapori de apă în prezență de coals. Reacția ce are loc este exotermă, aparatul funcționând ca un gazogen:



O variantă întrebuințează un amestec de clor și vapori de apă încălziți în prealabil la 900° , reacția decurgând pe urmă de la sine.

O altă metodă mult mai des folosită, atât industrială cât și de laborator, este bazată pe reacția dintre clorura de sodiu și acidul sulfuric concentrat. Această reacție are loc în două faze:



Prima reacție are loc complet la o slabă încălzire. În schimb, reacția a doua are loc abia la o temperatură de $475-500^\circ$.

Operația se execută în sobe mecanice, cu agitator fix și cazan mobil care se învîrtește însă în jurul axei sale. Se obține o amestecare bună, reacția este bine condusă, rămînind numai o cantitate mică de sare neatacată, iar temperatura poate fi mai scăzută (475°). În sobele cu mufă, amestecarea se face manual de către muncitori, iar temperatura necesară este de 650° .

Un alt procedeu utilizează ca materii prime clorura de sodiu și gazele ieșite de la cuptoarele de prăjire a piritelor după ce în prealabil au fost curățite.

Reacția are loc la 550° și în prezența vaporilor de apă $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

Clorura de sodiu se brichetează și se introduce în niște cilindri de fontă încălziți în exterior și prin care circulă gazele de reacție (bioxid de sulf, vapori de apă) care vin calde. Gazele intră pe la sfîrșitul bateriei în cilindrul în care transformarea clorurii de sodiu este aproape terminată și înaintează spre primul cilindru. Are loc deci o transformare metodică, operația durînd aproximativ două săptămîni.

Acidul clorhidric care se degajă este impurificat cu azot și exces de aer și se condensează greu. Procedul a pierdut din importanță și prin faptul că nu se mai consumă sulfatul de sodiu rezultat, în urma înlocuirii procedului Leblanc, prin procedul Solvay.

Acidul clorhidric gazos, format în sobele cu mufă mecanice sau în bateria de cilindri, e trecut printr-un sistem de condensare unde este absorbit de apă. La început străbate un sistem de țevi, de obicei din șamotă și ajunge în turnul de răcire unde are loc o condensare a vaporilor de apă din gaze și se reține acidul sulfuric antrenat de gaze și impuritățile solubile în apă.

Răcite și spălate, gazele trec apoi prin filtre unde se rețin: clorura de arsen, slamul, praful de sare etc. Gazele purificate de la filtru sînt trecute prin niște vase de condensare, numite turile, construite în general din bazalt artificial și prin care circulă apă sau acid clorhidric diluat, în contracurent cu gazele. Gazele diluate ce rămîn după străbaterea acestui sistem sînt trecute printr-un turn de absorbție, umplut cu coals sau bucăți de bazalt artificial.

Proprietăți fizice. Acidul clorhidric este un gaz incolor, cu miros înepător, mai dens ca aerul (1,268). Inhalat, provoacă iritația mucoaselor și o senzație de sufocare. În otrăviri cronice cu HCl în concentrații mici (0,01 mgr/l) suferă mai ales dinții, al căror smalt se distruge.

Prin răcire puternică, acidul clorhidric se condensează într-un lichid incolor care fierbe la $-84^{\circ},9$ și care nu conduce curentul electric; răcit și mai puternic, se solidifică la $-114^{\circ},8$.

Acidul clorhidric gazos, din cauza marelui tendințe de dizolvare în apă, fumează în aer, formînd cu vaporii de apă niște picături fine de ceață. Este foarte solubil în apă cu degajare de căldură. La 0° , un litru de apă dizolvă 503 litri de acid clorhidric gazos. Răcind puternic o astfel de soluție se separă din ea hidrați cu una, două sau trei molecule de apă.

Acești hidrați se topesc, respectiv: $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ la -15° ; $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la -18° și $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la -25° .

Soluția saturată la 15° conține 42,9% HCl și are densitatea 1,21. Soluția apoasă de HCl se mai numește și spirt de sare.

În comerț se găsește acid clorhidric concentrat, care conține 37—39%, avînd densitatea de 1,19. Soluțiile pure sînt incolore, cele tehnice sînt galbene, din cauza impurităților, în special a fierului (FeCl_3). Întîmplător se poate stabili o relație între concentrația unei soluții de acid clorhidric și densitatea sa, anume: se ia partea fracționară a cifrei de densitate și se înmulțește cu doi, dînd peste % de acid. Așa, de exemplu, o soluție care are densitatea de 1,15 va avea 30% HCl. Bineînțeles că știind procente, se poate calcula densitatea.

Ca și acidul fluorhidric, acidul clorhidric formează un amestec azeotrop care fierbe la presiunea normală, la temperatura de 110° și conține 20,24% HCl. La o modificare a presiunii, compoziția azeotropului se schimbă după cum se vede mai jos:

Presiunea (mm)	50	150	500	760	1000	2500
Conținut HCl(%)	23,4	22,5	20,9	20,2	19,7	18,0

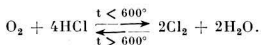
La astfel de amestecuri azeotrope se poate ajunge fie de la soluții mai diluate, fie de la soluții mai concentrate. În cazul întii distilă apa pînă cînd se ajunge la concentrația azeotropului și apoi distilă aceasta; în cazul al doilea se degajă HCl gazos din soluție, pînă cînd rămîne concentrația azeotropului. De acest de-al doilea caz facem uz în laborator cînd vrem să preparăm mici cantități de HCl gazos. Se încălzește pînă la fierbere o soluție de HCl 37% care elimină în acest timp HCl gazos, și anume o cantitate ce reprezintă diferența între 37% și 20,24 % concentrația azeotropului la presiunea normală, adică 16,76% HCl.

Soluțiile apoase de acid clorhidric sînt bune conducătoare de electricitate, ca dovadă că HCl s-a disociat în ioni. În stare gazoasă ca și lichidă anhidră, nu conduce curentul, deoarece legătura între atomii de clor și hidrogen este

covalentă. Dar imediat ce avem apă în prezență, legătura devine ionică și deci dă posibilitatea de formare de ioni. Acidul clorhidric în soluție este un acid tare.

În afară de apă, HCl se dizolvă în alcool, eter și alte multe lichide.

Proprietăți chimice. Acidul clorhidric, în absența umidității, nu reacționează la temperatura ordinară cu majoritatea metalelor și oxizilor lor. În schimb, la temperaturi ridicate, reacționează cu metalele, cu punere în libertate de hidrogen și formare de cloruri; la fel este atacat de oxigen:



Sub 600° echilibrul este deplasat spre dreapta, iar peste 600° spre stînga.

La temperatură ridicată, acidul clorhidric gazos uscat reacționează cu metalele, chiar și cu acelea care nu sînt atacate în soluții apoase, decît în prezență de aer sau oxidanți (Cu, Ag, Bi), Fe, Ni, Al sînt atacate peste 300°, mercurul la 550°, formîndu-se Hg_2Cl_2 .

Tot la temperatură ridicată sînt atacate și B și Si de către acidul clorhidric gazos.

Aurul și platina nu sînt atacate nici la temperaturi ridicate.

Acidul clorhidric este foarte stabil și sub acțiunea căldurii nu se disociază decît la temperaturi peste 1 500°.

Soluțiile de acid clorhidric în apă atacă energic la rece toate metalele care sînt mai electropozitive decît hidrogenul, de exemplu: Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Al, Fe etc. Celelalte metale nu sînt atacate la rece, decît în prezență de oxigen:



Sărurile se numesc cloruri și se obțin prin tratarea bazelor, oxizilor și metalelor cu HCl sau prin unirea directă a clorului cu elementul respectiv.

Majoritatea sînt solubile în apă, de unde o parte cristalizează cu molecule de apă, de exemplu: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etc.). Greu solubilă în apă rece este clorura de plumb, iar insolubile sînt: clorura cuproasă, CuCl, clorura mercurioasă (calomelul) Hg_2Cl_2 și clorura de argint AgCl.

Întrebuințări. Acidul clorhidric are foarte multe întrebuințări în diverse industrii. În industria chimică, la obținerea diferitelor cloruri, de exemplu: NH_4Cl , ZnCl_2 , apoi la extragerea fosfaților din oase, purificarea negrului de fum, în diferite industrii organice: în industria metalurgică, textilă, a coloranților, alimentară etc. Se utilizează în laboratoare ca reactiv.

De asemenea, o serie de cloruri găsesc largi aplicații practice și vor fi descrise la elementele respective.

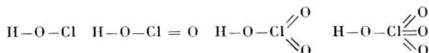
COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE CLORULUI

Am arătat și în altă parte că elementul clor nu se combină direct cu oxigenul. Cu toate acestea, se cunosc combinații ale clorului cu oxigenul. Toate însă se obțin pe cale indirectă. Se formează următorii oxizi: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 și Cl_2O_7 . Toți sînt substanțe endoterme deci instabile; explodează ușor la încălzire.

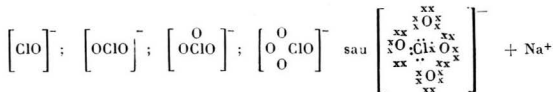
Se cunosc următorii acizi oxigenați: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 . Numai ultimul, acidul percloric, se poate obține în stare pură. Ceilalți se cunosc numai în soluții apoase, deoarece se descompun. Toți cedează oxigen prin descompunere: sînt, deci oxidanți. Sărurile lor sînt mai stabile.

Stabilitatea sărurilor acestor acizi crește pe măsură ce crește valența clorului, de la hipocloriți la perclorați. Puterea lor de oxidare, variind invers cu stabilitatea, rezultă că cei mai puternici oxidanți sînt hipocloriții.

Referitor la constituția acizilor, s-a admis că toți atomii de oxigen sînt legați direct de clor, avînd formulele:



Din cercetări chimice, precum și din determinările roentgenografice asupra structurii sărurilor, s-a dedus că ionii clorului au structurile de mai jos:

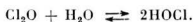


Vom descrie pe scurt aceste combinații, cu proprietățile și utilizările lor principale.

Monoxidul de clor, Cl_2O . Se obține prin conducerea clorului la 0° peste oxid galben de mercur uscat, așa cum l-a descoperit Balard în anul 1843:



Monoxidul de clor este un gaz galben-brun, cu miros neplăcut. Prin răcire se lichefiază ușor, dînd un lichid roșu-brun care fierbe la $+2^\circ$. Este extrem de exploziv, mai ales în stare lichidă, descompunîndu-se în elemente și cedînd o cantitate însemnată de căldură. Este deci puternic endoterm, căldura de formare: 18 kcal/mol. Explozia se produce prin simplă transvasare sau prin contactul cu substanțe organice cînd e lichid, sau prin încălzire, cînd este sub formă de gaz. Se dizolvă ușor în apă dînd o soluție galbenă-aurie care conține acid hipocloros:



Prin urmare, monoxidul de clor poate fi considerat ca fiind anhidrida acidului hipocloros.

Se combină cu explozie cu S, P sau compușii C.

Acidul hipocloros, HOCl. După cum s-a văzut la clor, acidul hipocloros ia naștere la dizolvarea clorului în apă, conform cu reacția:



echilibrul de reacție este deplasat mult spre stînga.

Pentru a putea prepara acid hipocloros, deci să împingem echilibrul cît mai mult spre dreapta, trebuie să fixăm acidul clorhidric care este un acid tare. Acest lucru se realizează în diferite feluri. Se trece clor într-o suspensie în apă de oxid galben de mercur:



după care se distilă lichidul în vid la temperatură de 25° sau se face o suspensie de carbonat de calciu în apă și se trece un curent de clor. Acidul clorhidric, pe măsură ce se formează, reacționează cu carbonatul de calciu dînd CO_2 care se degajează. Acidul hipocloros format, fiind un acid slab, nu poate reacționa cu carbonatul de calciu și astfel se acumulează în soluție.

Reacția ce are loc este următoarea:



Probabil aici are loc reacția obișnuită:



Acidul hipocloros se mai obține și din hipoclorit de calciu tratat cu acid azotic 5%:



Se distilă lichidul și se obține o soluție diluată de acid hipocloros.

Acidul hipocloros format este un acid foarte slab. Soluțiile apoase de acid hipocloros sînt colorate în galben-verzui și au un miros asemănător clorurii de var. Este instabil, putînd trece prin trei tipuri de transformări, independente una de alta și de aceea se numesc *reacții paralele*:

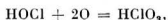
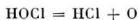


Toate aceste reacții pot decurge concomitent, însă viteza lor depinde de condițiile existente. Influențînd în mod convenabil asupra condițiilor de lucru se poate determina ca reacțiile de transformare ale acidului hipocloros

să aibă loc numai într-un anumit fel unic. Așa, de exemplu, reacția 2 are loc, atunci când fierbem soluția de HOCl sau punem în prezență substanțe avide de apă (cum este CaCl_2 anhidră). În acest caz se produce Cl_2O , monoxid de clor.

Reacția de tipul 1 se produce prin expunerea unei soluții de acid hipocloros la acțiunea razelor solare directe. Sau reacția decurge ușor, dacă sînt prezente substanțe susceptibile de a primi oxigen, sau în prezență de catalizatori, cum sînt, de exemplu, buretele de platină, MnO_2 sau sărurile de cobalt.

Probabil, mecanismul reacției 3 este următorul:



în care o parte din oxigenul format reacționează cu acidul hipocloros încă nedescompus, oxidîndu-l la acid cloric.

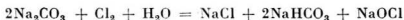
Pe baza reacției de tipul 1, acidul hipocloros este un puternic oxidant și decolorant, deoarece oxigenul pus în libertate este în primul moment în stare născîndă. De exemplu: sulful este oxidat la acid sulfuric, iodul la acid iodic etc.

Metalele, chiar mercurul și aurul, sînt oxidate și transformate în cloruri, la temperatura ordinară (FeCl_3 , AlCl_3 , AgCl , NiCl_2 etc.). Substanțele organice sînt distruse, deci soluțiile de hipoclorit nu pot fi filtrate prin hîrtie.

Acțiunea de dezinfectare și decolorare a clorului umed se bazează tocmai pe formarea intermediară a acidului hipocloros. Sărurile acidului hipocloros se numesc hipocloriți.

În anul 1786, Berthollet propune prepararea hipocloritului prin trecerea clorului gazos printr-o soluție de carbonat de potasiu, soluția obținută purtînd numele de apă Javel.

Labarraque prepară în același mod, în 1820, hipocloritul de sodiu din clor și carbonatul de sodiu:



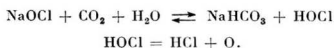
Soluțiile apoase de hipocloriți se obțin azi prin acțiunea clorului (nu în exces) asupra unei soluții diluate de hidroxid alcalin la rece sau prin electroлиза unei soluții de clorură alcalină, fără diafragmă de separare a spațiului catodic de cel anodic. În amîndouă cazurile, reacția este, de exemplu:



Se întrebuițează un mic exces de NaOH, pentru a împiedica formarea HOCl din hipoclorit și clor în exces.

În locul NaOH poate să fie oricare hidroxid alcalin. Hipocloritul de sodiu cristalin se obține din soluții concentrate, prin evaporarea soluției în vid, cînd, răcind soluția la 0° se depune clorura de sodiu și apoi la 33°C hipocloritul, $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Soluțiile de hipocloriți sînt oxidanți energici, atît în mediu acid cît și în mediu alcalin, de aceea găsesc o largă întrebuintare în practică la înălbirea fibrelor celulozice (țesături de bumbac, în, hîrtie etc.). Dat fiind că acidul hipocloros este un acid foarte slab ($K = 3 \cdot 10^{-8}$), este pus în libertate chiar de CO_2 din aer. De aceea, aceste soluții nu sînt stabile decît în lipsă de CO_2 . Pe de altă parte, descompunerea hipocloritului se face chiar în fibrele textile îmbibate în hipoclorit și lăsate la acțiunea CO_2 din aer:

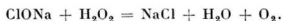


Decolorarea e bazată pe acțiunea oxigenului născînd care se formează. Deoarece prezența NaCl nu stînjenește procesul de decolorare, se folosește în acest scop chiar soluția rezultată de la acțiunea clorului asupra bazei, cum s-a văzut mai sus. După decolorările cu hipoclorit, se impune o spălare foarte atentă cu apă, deoarece excesul de acid hipocloros și HCl dau clor, care este foarte agresiv față de fibre, distrugîndu-le în scurt timp:



Unii oxizi metalici, ca: Fe_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , H_2O_2 etc. catalizează descompunerea hipocloriților la rece cu degajare de oxigen. Și sărurile cobaltoase, manganoase etc. catalizează reacția, deoarece hidroxidul format prin hidroliza hipocloritului dă: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ etc. care sînt oxidați la $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

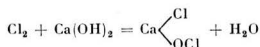
În cazul apei oxigenate, oxigenul care se degajă provine atît de la apă oxigenată cît și de la hipoclorit:



Puterea oxidantă a hipocloriților în mediu acid se datorește acidului hipocloros care, după cum s-a văzut, este un oxidant puternic. Astfel, iodul este oxidat la acid iodic, sulful la acid sulfuric etc.

În mediu alcalin, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ este oxidat la $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, iar $\text{Fe}(\text{OH})_2$ la $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ etc.

Dacă lăsăm să acționeze clorul asupra hidroxidului de calciu (var stins), bază mult mai ieftină, în loc să formeze hipoclorit de calciu, cum ar fi de așteptat, se formează o sare mixtă a acidului clorhidric și a acidului hipocloros, produs cunoscut sub denumirea de clorură de var:

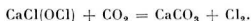


Este mai verosimilă această interpretare decît aceea că produsul ar fi un amestec de clorură de calciu, hipoclorit de calciu și un exces de hidroxid de calciu. Produsul nu este higroscopic (cum este clorura de calciu) și nici nu se dizolvă în alcool (în care se dizolvă clorura de calciu).

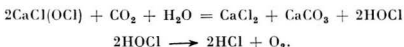
După cercetări mai noi se consideră că în clorura de var ar fi vorba de o legătură complexă între $\text{CaCl}(\text{OCl})$ și $\text{Ca}(\text{OH})_2$, încât în condiții obișnuite de preparare s-ar obține combinația $[\text{3CaCl}(\text{OCl}) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, în absența umidității complexul $[\text{3CaCl}(\text{OCl})\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ higroscopic, iar la temperaturi scăzute, se obține $\text{CaCl}(\text{OCl})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Clorura de var este un praf alb cu compoziție variabilă și care găsește întrebuințare largă în practică, având proprietăți puternic oxidante.

E întrebuințată ca dezinfectant și decolorant. Clorura de var comercială corespunde formulei: $\text{3CaCl}(\text{OCl}) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Poate fi păstrată timp îndelungat în vase închise și la întuneric. Sub acțiunea luminii și mai ales a CO_2 din aer, se descompune. În absența apei, reacția are loc mai ales cu degajare de clor:



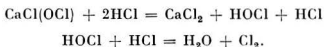
În schimb, în soluție, descompunerea se face cu formare intermediară de acid hipocloros și deci final cu degajare de oxigen:



O suspensie în apă de clorură de var, încălzită pe la 50° în prezență de mici cantități de cobalt (catalizator) degajă intens oxigen:



Prin tratarea clorurii de var cu acid clorhidric se degajă clor, conform cu ecuația:



Această reacție e folosită, uneori, pentru a prepara clor. Se mai fac cubulețe de clorură de var cu ipsos și se folosesc în aparatul Kipp pentru a produce clor.

Calitatea unei cloruri de var comerciale se determină, de obicei, prin cantitatea de clor pusă în libertate, sub acțiunea acidului clorhidric și se exprimă în % de „clor activ“. Cele mai bune calități comerciale dau 35—39% clor activ și corespund aproximativ compoziției: $[\text{3CaCl}(\text{OCl}) \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ care are teoretic 39,05% Cl.

În ultimul timp s-a pus la punct fabricarea unei cloruri de var, cu un conținut mai mare în clor activ. Acesta are hipoclorit de calciu $[\text{Ca}(\text{OCl})_2]$. Pentru a obține acest produs, se trece un curent de clor peste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umed la 30° . Reacția ce are loc este următoarea:



Soluția clară obținută se evaporă în vid, când se depune $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ sub formă de mici cristale, care după filtrare și uscare dau 74% clor activ. În

contact cu apa se dizolvă, dînd o soluție clară, spre deosebire de clorura de var, care dă un sediment de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Bioxidul de clor, ClO_2 . Încălzind ușor (50°) un amestec de clorat de potasiu și acid sulfuric concentrat se degajă un gaz galben-verzui cu miros pătrunzător:



Reacțiile arătate nu sînt singurele care se produc. Bioxidul de clor care se degajează este amestecat cu cantități variabile de clor și oxigen. Metoda aceasta de preparare este periculoasă din cauza exploziilor violente ce pot avea loc.

De aceea se prepară acest gaz amestecat (diluât) cu bioxid de carbon, plecînd de la un amestec de clorat de potasiu și acid oxalic încălzit la 70° :



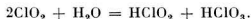
Amestecul de gaze se răcește ușor, cînd bioxidul de clor dă un lichid roșu-brun, cu punctul de fierbere la 11° . Bioxidul de carbon rămîne gazos și se separă. Se obține și din $2\text{AgClO}_3 + \text{Cl}_2 = 2 \text{AgCl} + 2 \text{ClO}_2 + \text{O}_2$ la 90° .

Există și alte metode de preparare, lipsite complet de pericole de explozie.

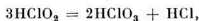
Bioxidul de clor răcit puternic se solidifică, dînd cristale roșii-portocalii. Fiind o combinație puternic endotermă (căldura de formare — $23,5 \text{ kcal/mol}$); la o ușoară încălzire sau lovire se descompune în elemente. În contact cu substanțele organice sau capabile să se oxideze, se descompune uneori cu explozie. Este solubil în apă, dînd o soluție galbenă care se poate păstra cîteva săptămîni, mai ales la întuneric.

Caracterul oxidant al bioxidului de clor reiese și din experiențele următoare: dacă la un amestec de zahăr fin pulverizat și clorat de potasiu se picură acid sulfuric concentrat, atunci întreaga masă se aprinde, bioxidul de clor format oxidînd zahărul chiar la temperatura ordinară. La fel, un amestec de fosfor galben sub apă și clorat de potasiu tratat cu cîteva picături de acid sulfuric concentrat se aprinde, reacția fiind luminoasă.

Cu timpul are loc o descompunere a ClO_2 dizolvat, cu formare de acid cloric și cloros:



Acidul cloros format este instabil și se descompune și el:



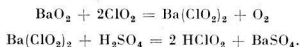
iar $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

Această descompunere a ClO_2 are loc mult mai rapid (cîteva minute) în mediu alcalin, cînd se formează clorit și clorat. De exemplu:



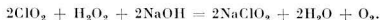
Putem deci considera bioxidul de clor ca o anhidridă mixtă a acidului cloros și cloric. Prin aceasta se aseamănă cu bioxidul de azot, NO_2 , dar se deosebește de acesta prin faptul că întotdeauna are molecula simplă.

Acidul cloros, HClO_2 . Acidul cloros nu este cunoscut decât în soluție apoasă. Se prepară din sarea lui de bariu cu acid sulfuric diluat, conform cu reacțiile:



Acidul cloros este nestabil și este un puternic oxidant. După proprietățile lui, se plasează între acidul hipocloros și acidul cloric. Soluțiile apoase ale acidului cloros se descompun cu timpul. În schimb, sărurile lui, cloriții, sînt mai stabile. Se prepară, după cum am văzut, prin trecerea unui curent de ClO_2 prin soluții alcaline, împreună cu cloratul respectiv. Pentru a-l separa de clorat se fac cristalizări fracționate.

Se pot prepara cloriți liberi de clorați prin trecerea ClO_2 prin soluții alcaline, în prezență de apă oxigenată. De exemplu:



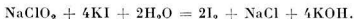
În această reacție, apa oxigenată funcționează ca un reducător. Pot fi folosiți și alți reducători.

Cloriții alcalini sînt oxidanți puternici, în special în mediul slab acid. Soluțiile lor sînt folosite ca înălbitori ai fibrelor textile celulozice. Avantajul față de hipocloriți constă în faptul că nu dau clor liber, care este agresiv față de fibre.

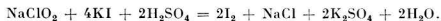
Cloriții în stare solidă explodează ușor, la încălzire sau lovire.

Cloriții de plumb și argint sînt insolubili în apă și sînt exploziivi prin încălzire. La fel explodează prin lovire și un amestec de clorit de plumb și zahăr.

Cloriții pun în libertate iod din soluțiile apoase ale iodurilor:

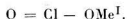


De fapt, reacția se efectuează în mediu acid:



Aceasta este metoda de dozare a cloriților.

În cloriți, clorul este trivalent:



Acidul cloric, HClO_3 . S-a arătat că acidul hipocloros este instabil. Una din reacțiile paralele de descompunere era și aceea de tipul 3, adică:



Condițiile în care se produce această reacție sînt: mediul alcalin și încălzirea. În acest caz se obțin săruri ale acidului cloric, clorați amestecați cu cloruri.

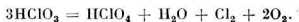
Acidul cloric liber se poate prepara din clorat de potasiu cu acid fluosilicic, după reacția:



sau din clorat de bariu cu acid sulfuric:



Din amîndouă reacțiile rezultă un precipitat insolubil în apă și o soluție diluată de acid cloric. După filtrare, soluția de acid cloric este concentrată în vid, cînd se obține un acid cloric, de concentrația maximă 50%. Nu se poate depăși această limită de concentrare, deoarece acidul cloric se descompune după reacția:



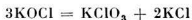
Acidul cloric în soluție este un acid puternic. Soluțiile de acid cloric sînt oxidanți puternici. Astfel, acidul clorhidric este oxidat la clor:



La fel sînt oxidați: IH , H_2S , H_2SO_3 etc. Iodul e oxidat la acid iodic: $\text{I}_2 + 2\text{HClO}_3 = 2\text{HIO}_3 + \text{Cl}_2$.

Substanțele organice sînt arse. De exemplu zahărul este aprins de o soluție concentrată de acid cloric.

Sărurile acidului cloric, clorații, se obțin prin descompunerea hipocloritilor prin încălzire sau prin electroliza la cald a soluțiilor de cloruri, fără a separa spațiul catodic de cel anodic. Reacțiile ce au loc sînt aceleași. De exemplu, pentru a prepara industrial cloratul de potasiu se barbotează clor în soluții calde de KOH sau se electrolizează o soluție caldă de KCl (60°):



sau însumate:



Deoarece cloratul de potasiu e mai greu solubil în soluții de cloruri de potasiu, se separă pe măsură ce se formează. În acest fel, prin împropățarea soluției cu KCl , electroliza este continuă.

Cloratul de potasiu se prezintă sub formă de cristale incolore solubile în apă caldă. Mai puțin solubil în apă rece. Soluțiile de clorat de potasiu sînt slab oxidante. În schimb, cloratul de potasiu topit se descompune, cedînd oxigen. De aceea, cloratul de potasiu este folosit ca un puternic oxidant în

topituri. Se întrebuintează la fabricarea chibriturilor, în pirotehnie și în laborator. Amestecat cu substanțe oxidabile: sulf, cărbune, zahăr etc. explodează prin lovire sau frecare.

Cloratul de sodiu, mult mai ieftin, se obține prin electroliza la cald (80—90°) a unei soluții de clorură de sodiu. Spre deosebire de cloratul de potasiu, cloratul de sodiu este foarte solubil în apă: 100 g apă dizolvă 101 g NaClO_3 la 20°.

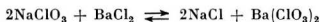
De aceea, fabricarea lui nu poate fi continuă, ci se oprește atunci când soluția conține o cantitate determinată de clorat de sodiu, altfel se obține perclorat de sodiu. Cloratul de sodiu anhidru este cristalizat în sistemul cubic. Este higroscopic și înlocuiește, astăzi, pe cel de potasiu pe scară din ce în ce mai întinsă.

Clorații sînt folosiți și ca dezinfectanți (gargară) în soluții diluate. În cantitate mai mare, sînt toxici.

Se folosește NaClO_3 de asemenea în industria coloranților.

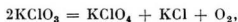
Se mai întrebuintează cloratul de sodiu la prepararea percloratului și la distrugerea buruienilor (pe alei).

Cloratul de bariu se obține fie prin evaporarea unei soluții de clorat de sodiu și clorură de bariu:



cînd se separă prin evaporarea soluției filtrate, cristale monoclinice de $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fie prin electroliza unei soluții concentrate de clorură de bariu.

Clorații solizi se descompun mai întîi la perclorat:



iar apoi prin ridicarea temperaturii are loc și descompunerea percloratului:



În prezența catalizatorilor, ca: MnO_2 , Cr_2O_3 , Ag_2O , reacția are loc și la temperatură mai scăzută (250°).

În stare topită, clorații reacționează cu sulful, fosforul, carbonul, oxidîndu-i la valență maximă.

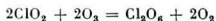
Acidul sulfuric concentrat atacă clorații solizi dînd bioxid de clor, care se descompune violent în clor și oxigen. Acidul clorhidric, după cum s-a mai spus, este oxidat la clor. Acidul azotic reacționează la cald cu clorații, dînd clor și oxigen. Un amestec de clorat de potasiu și acid azotic este întrebuintat ca oxidant (oxidarea grafitului, sărurilor manganoase etc.).

Clorații oxidează bromul și iodul la bromat, respectiv iodat.

Acidul cloric diluat sau soluțiile slab acide ale cloraților oxidează: indigoul, soluțiile acide de iodură de potasiu, anilină, benzidină, în prezența catalizatorului de osmiu (1 mg/l). Cataliza are loc prin formarea inițială a OsO_4 , prin luarea oxigenului de la clorat și cedarea ulterioară a oxigenului cu trecere la OsO_2 .

Multe substanțe organice, amestecate cu clorați, explodează prin lovire și se aprind spontan (S, sau zahăr, și clorat de potasiu).

Hexoxidul de clor, Cl_2O_6 . Hexoxidul de clor se obține prin acțiunea ozonului asupra ClO_2 :



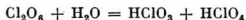
sau prin amestecarea unui curent de oxigen ozonizat cu un curent de oxigen care conține și bioxid de clor.

Inițial a fost preparat prin acțiunea luminii asupra bioxidului de clor.

Hexoxidul de clor este un lichid uleios roșu-brun închis, care fumegă la aer. Se solidifică la $+3^\circ$ și fierbe la 230° . Când este pur este destul de stabil. Din cauza tensiunii de vapori mică, pe care o are, poate fi ușor separat de ceilalți oxizi ai clorului, prin distilare fracționată.

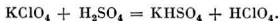
Încălzit în prezență de substanțe organice, explodează ușor. Din măsurătorile de greutate moleculară, prin metoda densității de vapori, se deduce formula ClO_3 pentru starea gazoasă. Din contră, metodele crioscopice duc la formula Cl_2O_6 . Se crede că există un echilibru între aceste două forme: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3$, echilibru deplasat mult pe dreapta, pentru faza gazoasă și mult spre stînga pentru faza lichidă și solidă (rezultă și din măsurarea susceptibilității magnetice).

Hexoxidul de clor reacționează energetic cu apa, după schema:



așadar se comportă ca o anhidridă mixtă a acidului cloric și percloric.

Acidul percloric, HClO_4 . Acidul percloric este cel mai stabil acid oxigenat al clorului. Acidul se poate obține în stare pură prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra percloratului de potasiu și apoi distilînd în vid (50 mm):



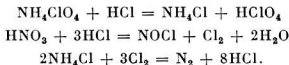
Acidul percloric anhidru este un lichid incolor pt. = 19° la 11 mm presiune, mobil, fumegă la aer. Prin încălzire se colorează în brun-roșu, din cauza descompunerii și apoi pe la 90° explodează. În contact cu substanțele organice, ca: hîrtie, lemn, cărbune etc. le aprinde, reacția avînd loc cu explozie.

În contact cu pielea produce răni dureroase și greu de vindecat. Este foarte higroscopic, se dizolvă în apă cu mare degajare de căldură.

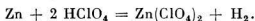
Acidul percloric este mult mai stabil în soluții apoase decît anhidru. În aceste soluții nu manifestă proprietăți oxidante, spre deosebire de ceilalți acizi oxigenați inferiori, ca de exemplu, acidul cloric care în soluții de 40% aprinde hîrtia, lemnul etc. În schimb, este cel mai tare acid cunoscut.

Prin distilarea soluțiilor diluate de HClO_4 , distilă mai întîi apa și apoi un amestec azeotrop care conține 72% HClO_4 și care fierbe constant la 203° . Acest acid fumegă la aer și este higroscopic.

Acidul concentrat se poate obține prin tratarea percloratului de amoniu care este dizolvat în acid clorhidric concentrat, cu acid azotic cald. Au loc reacțiile:



Soluțiile apoase ale acidului percloric nu sînt reduse de hidrogen în stare născîndă datorită marelui lor stabilități, ci se formează percloratul metalului respectiv:



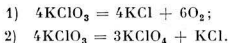
Aceste soluții sînt reduse însă de hidrosulfid de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), triclorură de titan, clorură cromoasă și de hidroxidul feros în soluții alcaline.

Prin răcirea unor soluții concentrate de acid percloric formează mai mulți hidrați, dintre care cel mai interesant este cel cu o moleculă de apă: $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se topește la 50° și poate fi considerat ca perclorat de hidroxoniu: $(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4$ (în urma studierii prin raze X).

Sărurile acidului percloric, perclorații, sînt solubile în apă, afară de cele de potasiu, rubidiu și cesiu, care sînt greu solubile.

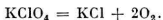
Perclorații alcalini se obțin fie prin încălzirea cloraților, fie pe cale electrolică. De exemplu, încălzind clorat de potasiu pe la 360° , acesta se topește și începe să se descompună.

Descompunerea poate avea loc pe două căi:

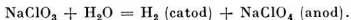


Reacția de tipul 1 are loc mai ales în prezență de catalizatori (MnO_2) și se folosește tocmai în scopul producerii oxigenului. Reacția de tipul 2 are loc în lipsa catalizatorilor, iar percloratul de potasiu, fiind greu solubil în apă, se separă cu ușurință de KCl, ușor solubilă.

Percloratul de potasiu, KClO_4 , se întrebunțează la prepararea unor substanțe explozibile. La 610° se topește și se descompune conform cu ecuația:



Percloratul de sodiu se obține mai ales pe cale electrolică. Se supune electrolizei o soluție de NaCl de 5%. Intermediar se obține hipoclorit, clorat și acesta este la rîndul lui oxidat la anod în perclorat. Reacția ce are loc este următoarea:



Percloratul de sodiu este solubil în apă și prin reacții de dublu schimb pot să se prepare din el cu ajutorul soluțiilor de KCl sau NH_4Cl , percloratul de potasiu sau amoniu, mai greu solubili.

Ceilalți perclorați se obțin prin dizolvarea metalelor, hidroxizilor, carbonaților respectivi, într-o soluție de acid percloric.

Percloratul de potasiu și cel de amoniu se întrebunțează la fabricarea unor explozivi; avantajul celui de amoniu este că nu lasă reziduu.

Heptoxidul de clor, Cl_2O_7 . Heptoxidul de clor sau anhidrida acidului percloric se obține prin deshidratarea acidului percloric cu pentoxid de fosfor:

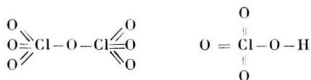


Cu oarecare precauții, amestecul se poate încălzi pînă la 85° , cînd distilă un lichid incolor, uleios, care este Cl_2O_7 .

Lichidul fierbe la 80° și se solidifică la -90° . Existînd pericol de explozie, se preferă să se prepare soluția heptoxidului în tetraclorură de carbon (se toarnă acid percloric 70% într-un terci de pentoxid de fosfor și tetraclorură de carbon), se distilă la rece în vid, marea parte a solventului, și în cele din urmă, la 80° o soluție care este de aproximativ 8% Cl_2O_7 .

Prin încălzire sau lovire, Cl_2O_7 explodează, totuși este mai stabil decît ceilalți oxizi ai clorului, deoarece nu reacționează la temperatură obișnuită cu sulf, fosforul, hirtia, lemnul. Cu apa reacționează la cald, încet, cu formare de HClO_4 .

În heptoxidul de clor și acidul percloric, clorul este heptavalent.



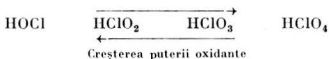
Tetroxidul de clor, ClO_4 , este mai degrabă un radical decît un oxid și existența lui este incertă. S-a căutat să se izoleze însă dintr-o soluție de AgClO_4 dizolvată în solvenți organici și care se tratează cu iod, formîndu-se AgI și probabil radicalul ClO_4 . Tratînd soluția cu apă s-a obținut HClO_4 , iar prin tratare cu Cu, Zn, Sn, Cd, Fe, Bi și Ag s-au obținut perclorații respectivi. Posibilitatea reacționării ClO_4 cu solventul se exclude în cazul eterului, iar această încercare de izolare a compusului este interesantă. Încercări în alți solvenți nu au dus la rezultate, deoarece aceștia sînt atacați de perclorat. Formarea percloratului de etil nu e posibilă deoarece acesta în soluție eterică nu dizolvă metalele sus amintite sau oxidul de argint.

Scurtă privire generală

asupra acizilor oxigenați ai clorului

Comparînd proprietățile oxidante, stabilitatea și tăria acidului la acizii oxigenați ai clorului, se observă o aranjare naturală a acestora:

Creșterea tăriei acidului și stabilității lui



Puterea oxidantă variază invers cu stabilitatea acidului. Cel mai oxidant este acidul hipocloros, dar este și cel mai instabil. Se cunosc numai soluții

diluate ale acestuia. Acidul cloric poate fi obținut în soluții de pînă la 50%, iar acidul percloric este singurul ce se poate obține în stare anhidră. Primii trei se descompun treptat în soluție, iar acidul percloric poate fi păstrat indefinit în soluție.

Sărurile corespunzătoare ale acestor acizi sînt de obicei mai stabile ca acizii înșiși, totuși stabilitatea relativă a lor este aceeași ca și a acizilor. Hipocloriții se descompun rapid sub acțiunea CO_2 din aer, pe cînd perclorații sînt perfect stabili, chiar la o oarecare încălzire.

BROMUL, Br

Gr. atomică = 79,909 $\pm$ 0,002; numărul de ordine = 35; valența 1,3,5

Istoric. A fost descoperit de Balard, în 1826, din apele mume rămase după extragerea clorurii de sodiu din salinile de la Montpellier. Din cauza mirosului său, i s-a dat numele de brom (bromos = miros urît).

Stare naturală. Bromul nu se găsește liber în scoarța pămîntului, ci sub formă de bromuri, alături de cloruri și ioduri, însă în cantitate mică. Astfel, în apa mărilor se găsește în medie cam 0,006% brom. Aceasta înseamnă că raportul dintre brom și clor este de aproximativ: 1 : 300, raport care se găsește și în roci. Cantitatea totală de brom din scoarța pămîntului este de $3 \times 10^{-5}\%$.

Din apa mării, este luat și reținut de plante și unele animale marine. Colorantul renumit din antichitate și extras din molusca purpuriferă (Murex brandaris) nu este altceva decît 6,6 dibrom-indigoul.

În urma evaporării mărilor interioare, care au dat naștere salinelor, bromurile existente în apa mării (NaBr , KBr , MgBr_2) s-au concentrat în apele mume și la urmă s-au depus și ele alături de celelalte săruri de potasiu și magneziu. De aceea, bromurile se găsesc alături de săruri de potasiu și magneziu, la partea superioară a acestor zăcămintе, de unde se și extrag. Astfel de zăcămintе se găsesc la Stassfurt în R.D.G. și în Lorena. Salinile din țara noastră nu conțin săruri ale bromului, deoarece la formarea lor se presupune că s-a restabilit o legătură cu oceanul, astfel că apele mume, bogate în bromuri și ioduri, au ajuns în ocean așa încît în aceste saline găsim numai NaCl .

La minele de la Stassfurt, în urma evaporării apelor mume, s-a depus un strat gros de 42 m de carnalită ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), în care clorul e înlocuit parțial cu brom în așa fel, încît în acest strat, conținutul în brom este de 0,15—0,25%. O concentrație naturală, cam de același ordin de mărime, s-a depus și se depune în unele lacuri din sudul Tunisiei și în Marea Moartă.

În U.R.S.S., bromul se extrage din apa lacurilor sărate ale Crimeei (Saki).

Apele care însoțesc petrolul din țara noastră conțin cam 0,5 gr/l brom sub formă de bromuri.

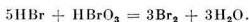
Prepararea. Bromul se poate prepara prin electroliză ca și clorul, numai că electroliza se face la cald, deoarece bromul e mai solubil în apă decît clorul.

Se face electroliza unei soluții de clorură de magneziu (40%), care conține în mică măsură și bromuri. Clorul degajat la anod pune în libertate bromul din bromuri.

La fel se poate prepara din bromuri cu acid sulfuric și bioxid de mangan, adică prin oxidarea acidului bromhidric:

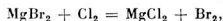


Oxidarea acidului bromhidric se poate face și cu alți oxidanți, ca de exemplu bromatul de potasiu. Această metodă e folosită cînd avem nevoie de brom perfect curat. Reacțiile ce au loc sînt următoarele:



În practică însă metoda cea mai des folosită este aceea de deplasare a bromului din săruri cu clor care e mai ieftin.

O metodă de preparare este din carnalită. Se dizolvă la cald, se răcește, iar din soluție se depune clorura de potasiu, clorura de magneziu, care este mai solubilă, rămînînd dizolvată. Se repetă operația de mai multe ori, îmbogățindu-se soluția în MgCl_2 care conține și bromură de magneziu. Bromul este scos din soluție fie direct, fie prin tratare cu clor gazos:



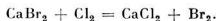
fie prin oxidarea prealabilă a clorurii de magneziu cu bioxid de mangan și acid sulfuric:



și



Prin încălzirea soluțiilor, bromul se elimină sub formă de vapori care se condensează într-un lichid brun-roșcat. Bromul obținut prin această metodă conține întotdeauna și clor. Pentru eliminarea acestuia se tratează cu o soluție concentrată de bromură de calciu:



Apoi bromul se usucă și se purifică prin distilare.

Clorul mai poate fi îndepărtat și printr-o nouă distilare în prezență de bromură de potasiu. Clorul va scoate bromul din bromura de potasiu și se va distila. În felul acesta se obține brom cu un conținut de 0,3% clor.

Se dau două scheme de preparare a bromului, mai des utilizate (fig. 106 și fig. 107).

În prima se tratează clorura de magneziu cu acid sulfuric, iar acidul clorhidric rezultat se oxidează cu bioxid de mangan la clor. Clorul format

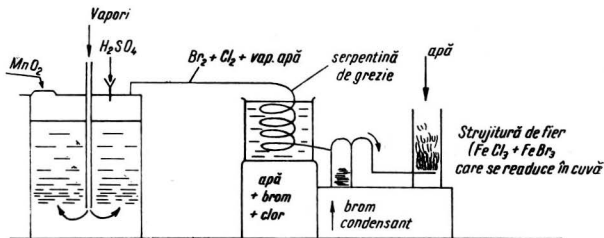


Fig. 106. Schemă pentru prepararea bromului prin deplasarea lui din bromuri cu clor.

deplasează bromul din bromuri. Operația se execută într-o cuvă de gresie sau granit care se încălzește cu ajutorul unui curent de vapori de apă, iar

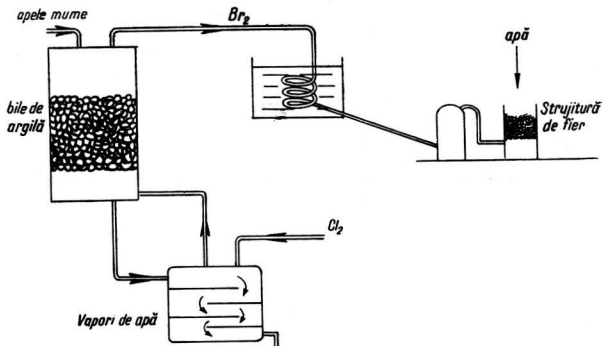


Fig. 107. Schemă pentru prepararea bromului din apele reziduale.

bromul care distilă se condensează într-un refrigerent. Vaporii de brom necondensați sint trecuți peste pilitura de fier.

În cea de-a doua instalație se trec apele mume sub formă de ploaie pe la partea superioară a unui turn ce conține bucăți de argilă calcinată. Clorul

se introduce pe la partea inferioară, iar bromul degajat la partea superioară se condensează într-un refrigerent și se colectează într-un vas de gresie.

Vaporii necondensați sînt trecuți tot peste strujitura de fier. Soluția ce se scurge pe la partea inferioară a turnului e trecută într-un rezervor special în care vaporii de apă care trec prin lichid, elimină bromul dizolvat și îl trec înapoi în turn și de acolo în refrigerent.

Proprietăți fizice. La temperatura ordinară, bromul este un lichid (singurul metaloid lichid) de culoare roșie-brună care emite vapori de aceeași culoare. Vaporii inspirați au un miros iritant și displăcut, atacă mucoasele și bronchiile, la fel ca și clorul. Bromul în stare lichidă, venind în contact cu pielea, produce răni dureroase. Densitatea bromului este de 3,119 la 20°C. Fierbe la 58°,8C și răcit se solidifică la —7°,3, dînd o masă cristalină roșie-brună cu slab luciu metalic. Răcit la —253°, devine incolor.

Molecula de brom este biatomică, însă la temperaturi peste 1 000°C se disociază în atomi.

Bromul este mai solubil în apă decît clorul, și anume la 20° dă o soluție care conține 3,5% brom. Această soluție numită apă de brom se comportă ca și apa de clor, de aceea se păstrează ferită de lumină în sticle brune. Răcind această soluție sub 6°,2C, se formează un hidrat care are compoziția: $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

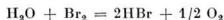
Bromul este mai solubil în solvenți organici. Se amestecă în orice proporție cu sulfura de carbon, cloroformul etc.

Proprietăți chimice. Bromul reacționează la fel ca și clorul, dar nu chiar așa de energetic.

Cu hidrogenul reacționează numai la încălzire (150°) însă nu complet, deoarece are loc și o reacție inversă de descompunere a acidului bromhidric sub acțiunea căldurii:



Totuși, bromul scoate sau înlocuiește hidrogenul chiar din unele combinații ale acestuia. Așa de exemplu substituie hidrogenul din combinațiile organice, dînd acid bromhidric și derivatul bromurat respectiv. Așa se explică acțiunea lui asupra mucoaselor și pielii. Cu apa și hidrogenul sulfurat, bromul reacționează la fel ca și clorul:



De aceea apa de brom se descompune întocmai ca și cea de clor, degajînd oxigen mai ales la lumină. Pentru a o păstra timp mai îndelungat se folosesc și aici sticle brune. Reacția cu hidrogen sulfurat e destul de energetică și e folosită pentru prepararea acidului bromhidric.

Bromul se unește direct cu multe elemente, uneori cu aprindere. Fosforul, arsenul, stibiul, bismutul, staniul, alumiul, în stare fin divizată, se aprind în brom. Sodiul metalic reacționează cu explozie cu bromul lichid. În prezență de umiditate, bromul reacționează cu fierul și zincul.

Aurul este dizolvat cu ușurință, dând tribromură de aur, AuBr_3 , în schimb platina nu este atacată de loc.

Cu oxigenul nu se combină direct.

Bromul reacționează cu hidroxizii alcalini în soluții diluate dând hipobromiți, iar în soluții concentrate dă bromati:



Apa de brom cu tiosulfat dă la rece un amestec de sulfat și tetratonaț, spre deosebire de clor și iod.

Bromul distruge pluta, cauciucul, decolorează indigoul și turnesolul. Pusă acționează asupra piliturii de fier, în prezență de umiditate, se obține o bromură fero-ferică, care servește la prepararea bromurii de potasiu.

Prin acțiunea descărcărilor electrice sub presiune redusă s-a reușit să se obțină brom atomic.

Reacția bromului asupra bioxidului de sulf este reversibilă, spre deosebire de clor:



Această reacție explică de ce acidul bromhidric nu poate fi preparat din sărurile lui cu acid sulfuric, așa cum se procedează la acidul clorhidric.

Întrebuințări. Bromul se folosește la fabricarea unor materii colorante (de exemplu: eozina) și a unor medicamente. De asemenea se întrebuințează la obținerea a foarte multe substanțe anorganice (bromuri și bromati) și organice, iar în laborator, ca reactiv de bromurare și oxidare.

Cantitățile cele mai mari de brom însă se întrebuințează sub formă de bromură de argint la fabricarea plăcilor, filmelor și hîrtiei fotografice.

ACIDUL BROMHIDRIC, HBr

Acidul bromhidric nu se găsește liber în natură, ci numai sub formă de săruri, bromuri, care însoțesc clorurile.

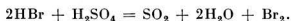
Metode de preparare. 1) Se poate obține acidul bromhidric prin unirea directă a elementelor:



Această reacție are loc abia la o încălzire suficient de mare și sub acțiunea luminii. Însă în acest caz începe și o descompunere termică a acidului bromhidric format, așa încît reacția nu este completă. Pentru a scădea cît mai mult temperatura de reacție se folosesc catalizatori, de exemplu, azbest platinat încălzit la 200° .

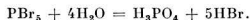
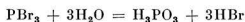
Vaporii de brom antrenați de acidul bromhidric se rețin într-un tub în formă de U, umplut cu fosfor roșu.

2) În mod similar cu acidul clorhidric se poate prepara și acidul bromhidric din bromuri cu acid sulfuric, numai că în acest caz, acidul sulfuric folosit nu trebuie să fie prea concentrat ($d = 1,4$), altfel acidul bromhidric format este oxidat la brom. Reacțiile ce au loc sînt următoarele:



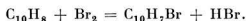
Reacția se poate efectua în bune condiții, înlocuind acidul sulfuric cu acid fosforic, care nu are acțiune oxidantă.

3) În laborator, în mod obișnuit, acidul bromhidric se obține prin hidroliza tribromurii sau pentabromurii de fosfor în mediu apos. Se lasă să picure brom lichid peste fosfor roșu în prezență de apă. În primul moment se formează bromură respectivă de fosfor și apoi aceasta este descompusă de apă conform reacțiilor:



Cum acidul fosforos și fosforic sînt greu volatili se separă ușor de acidul bromhidric.

4) Acidul bromhidric se obține în laborator din toate reacțiile de substituție a compușilor organici cu bromul, ca de exemplu naftalina:



Se mai obține prin acțiunea apei de brom asupra sulfurii de bariu:



sau asupra hidrogenului sulfurat:



Proprietăți fizice. Acidul bromhidric este un gaz incolor, cu miros înțepător și care fumegă la aer. Prin răcire se condensează dînd un lichid incolor ce fierbe la -67° . Se solidifică la -87° .

Acidul bromhidric gazos este foarte solubil în apă. La 0° , un volum de apă dizolvă 600 litri HBr și conține 69% HBr. Prin încălzire, această soluție pierde HBr gazos. Soluțiile diluate distilă apa pînă se ajunge în amîndouă cazurile la un amestec azeotrop care are o concentrație de 48% și fierbe constant la 126° .

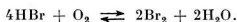
Prin răcirea unor soluții concentrate de HBr se separă hidrați solizi, de exemplu: $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ care se topește pe la -11° ; $\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cu punct de topire $-47,5^\circ$ și $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ care se topește la -56° .

În soluțiile apoase, acidul bromhidric este un acid tare, fiind puternic disociat în ioni.

Proprietăți chimice. Acidul bromhidric are proprietăți asemănătoare cu acidul clorhidric, însă este mai puțin stabil decât acesta. Bromul din acidul bromhidric este deplasat de către clor:

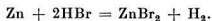


Acidul bromhidric gazos perfect uscat nu reacționează cu oxigenul prin expunere la lumină, în schimb, în prezență de apă la temperatură ridicată dă brom:



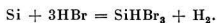
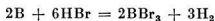
Reacția este reversibilă peste 500°. Oxidarea mai ușoară a acidului bromhidric față de acidul clorhidric se manifestă mai ales în soluții apoase. Pe când acidul clorhidric este perfect stabil (nu reacționează cu oxigenul molecular), soluțiile de acid bromhidric se descompun cu timpul prin șederea la aer și mai ales la lumină, colorându-se în galben, din cauza bromului pus în libertate, în conformitate cu reacția de mai sus.

Acidul bromhidric atacă metalele (afară de aur și platină) mai ușor decât acidul clorhidric, fiindcă este mai instabil decât acesta. Cu metalele dă săruri numite bromuri și degajează hidrogen. Atacă oxizii metalelor, dând bromuri și apă. Astfel sînt atacate Zn, Mg, Fe etc.:



Spre deosebire de acidul clorhidric, atacă la rece mercurul și argintul.

Cu borul reacționează dînd tribromura de bor, iar cu siliciul dă tetrabromură sau siliciu bromoform:



Majoritatea bromurilor sînt solubile în apă; mai greu solubile sînt bromura de plumb, iar bromura mercurioasă și cea de argint sunt insolubile în apă.

Legătura mai slabă dintre brom și hidrogen în molecula acidului bromhidric face ca acest acid să aibă un caracter pronunțat reducător.

Întrebuințări. Acidul bromhidric găsește întrebuințări mai mult în laborator ca agent de bromurare a substanțelor organice și ca reducător. Însă cele mai multe întrebuințări găsesc bromurile. Bromura de potasiu, drept calmant în medicină, iar bromura de argint, în fotografie.

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE BROMULUI

Elementul brom, în analogie cu clorul, dă combinații oxigenate, însă mult mai puține ca el.

Totuși, cele pe care le dă, au comportare analogă cu combinațiile oxigenate ale clorului.

Se cunosc trei oxizi care se obțin pe cale indirectă.

Monoxidul de brom, Br_2O . Monoxidul de brom se obține în proporție mică, trecând vapori de brom la $50\text{--}60^\circ$ peste oxid de mercur perfect uscat.

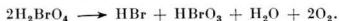
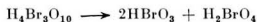
Se obține un amestec gazos de brom și, în mică proporție, monoxid de brom. S-a determinat raportul trecându-se amestecul gazos printr-o soluție de hidroxid de sodiu și analizându-se cantitatea de hipobromit, care era mai mare decât aceea care ar fi corespuns bromului întrebuințat, dacă acesta s-ar fi aflat în stare liberă:



Monoxidul de brom este mai puțin volatil decât bromul, dar nu poate fi izolat în stare pură.

Se aseamănă mult în proprietăți cu monoxidul de clor. Se topește la -17° cu descompunere și cu apa dă acid hipobromos, HOBr .

Oxidul, Br_3O_8 . Oxidul Br_3O_8 se obține prin acțiunea ozonului pur în exces, asupra bromului perfect anhidru, la temperaturi cuprinse între -5° și $+10^\circ$. Se prezintă sub formă de cristale incolor, stabile numai la temperaturi scăzute (-80°), descompunându-se prin încălzire fără explozie. Se dizolvă ușor în apa cu care dă soluții incolor care nu conțin brom liber. Se crede că se formează în primul moment acidul $\text{H}_4\text{Br}_3\text{O}_{10}$ care se descompune ușor în acid bromhidric și acid bromic:



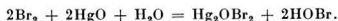
Oxidul se prezintă sub două forme care au ca punct de tranziție temperatura de -35° .

Bioxidul de brom, BrO_2 . Bioxidul de brom se obține prin acțiunea descărcărilor electrice obscure asupra unui amestec de brom și oxigen în raport de 1 : 5 și sub presiune redusă. Amestecul este răcit cu aer lichid.

Operația s-a condus într-un aparat special în formă de U, obținându-se bioxid de brom (80%). Compusul se separă de bromul care nu a reacționat prin distilare la -30° .

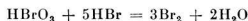
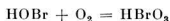
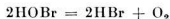
Bioxidul de brom este o substanță solidă, galben-deschis, stabilă la temperaturi joase. Se descompune la 0° în oxigen și brom.

Acidul hipobromos, HOBr . Acidul hipobromos se obține în mod analog cu acidul hipocloros. Se agită o suspensie de oxid de mercur în apă cu brom:

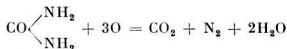


Se poate ajunge pînă la soluții de 6% HOBr. Este nestabil și puternic oxidant. Este însă mai puțin oxidant decît acidul hipocloros. La fel, tăria acidului hipobromos este mai mică decît a acidului hipocloros.

Prin încălzire se descompune în brom și acid bromic și este un agent oxidant și decolorant deosebit de puternic:



Ureea este oxidată complet:



Sărurile lui se numesc hipobromiți și se obțin prin dizolvarea de brom în soluții de hidroxizi alcalini. De exemplu:



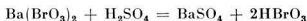
Soluțiile de hipobromiți au culoare galbenă, cu miros aromat caracteristic. Chiar la rece sau la o slabă încălzire se descompune prin reacție de disproporționare, dînd bromuri și bromat:



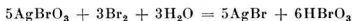
Trecînd brom peste var stins se obține o pulbere roșie analogă clorurii de var care conține combinația probabilă de CaOBr_2 .

Hipobromiții sînt oxidanți și decoloranți puternici, însă nu au utilizări practice. Se folosesc mai mult în laborator.

Acidul bromic, HBrO_3 . Acidul bromic se obține în mod similar cu acidul cloric, din bromat de bariu și acid sulfuric:



Se mai obține din bromat de argint, sub acțiunea apei de brom:



sau prin acțiunea clorului asupra apei de brom:



În cazul reacțiilor cu bromati, se concentrează soluția pe baie pînă la 5%, iar apoi în vid, obținîndu-se soluții pînă la 50% HBrO_3 . Peste această concentrație se descompune după reacția:



Acidul bromic este un oxidant puternic după cum reiese din reacțiile:



Sărurile acidului bromic, bromatii, sînt mult mai stabile și în soluții bazice sau neutre nu sînt oxidante. Se obțin prin dizolvarea bromului în soluții calde de hidroxizi, sau prin electroliza soluțiilor de bromuri la cald:

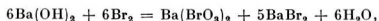


Se separă prin cristalizare, bromatul fiind mai greu solubil decît bromura de potasiu.

Se poate obține și trecînd un curent de clor printr-o soluție alcalină de bromură de potasiu:



Bromatul de bariu se obține din soluția apei de barită caldă, prin adăugare de brom:



iar bromatul de argint, din azotat de argint și bromat de potasiu:



Întocmai ca și clorații, bromatii cedează oxigen prin încălzire. Nu au încă aplicații practice deosebite.

Descompunerea bromatilor se face în mai multe feluri: bromatii de argint, potasiu, mercurso, cedează oxigen trecînd în bromura respectivă; bromatii de magneziu, zinc, aluminiu cedează oxigen și brom, metalul trecînd în oxidul respectiv; bromatii de cupru și plumb trec în bromură și oxidul respectiv.

În combinațiile lui oxigenate, bromul este monovalent, tetravalent și pentavalent.

IODUL, I

$$A = 126,9044; Z = 53; \text{valența } 1, 3, 5, 7$$

Istoric. Courtois îl descoperă, în 1811, în apele mume de la prepararea carbonatului de sodiu, din cenușa plantelor marine (varech); încălzind-o cu acid sulfuric, a văzut că se degajă vapori violeti care condensează și dau o substanță cristalină, neagră, cu aspect metalic.

Între 1813—1814 Davy și Gay-Lussac arată că este vorba de un nou element, asemănător clorului, pe care Gay-Lussac îl denumește iod (de la cuvîntul grecesc ioeides = violet).

Starea naturală. Iodul se găsește în scoarța pămîntului în cantitate de $4 \times 10^{-6}\%$. Însotște de obicei clorul și bromul. Prin dezagregarea rocilor

care conțin iod, acesta ajunge în apa mării unde se găsește în cantitate de 2—3 mgr/l, sub formă de ioduri. Iodul nu se pretează pentru formarea zăcămintelor secundare (depuneri de sare), cum am văzut la clor și brom. Din apa mării este luat de plantele marine și se regăsește în cenușa acestor plante sub formă de KI, în cantitate de 0,4%. Iodul a fost descoperit în cenușa acestor plante care mai servesc și astăzi la extragerea sa.

Principala sursă de iod însă este salpetrul de Chili care conține 0,1% iod sub formă de iodat de sodiu, NaIO_3 .

Se găsește de asemenea iod în apele care însoțesc petrolul. Apele de petrol din țara noastră conțin în medie 7 mgr/l și unele până la 46 mgr/l iod, sub formă de ioduri.

Mici cantități de iod se găsesc sub formă de ioduri în unele ape minerale. În corpul omenească iodul este absolut indispensabil pentru menținerea unei asimilații normale. Se găsește sub formă de tiroxină, o substanță proteică ce conține iod și e produsă de glanda tiroidă. Lipsa de iod în organism determină formarea gușei, caracteristică în unele regiuni muntoase sărace în iod. Pentru combaterea acesteia, se adaugă mici cantități de ioduri în sarea folosită pentru alimentație, sau se administrează alte preparate care conțin iod.

Rolul iodului de regulator al proceselor de asimilație se observă atât la plante, cât și la animale. Există dovezi că mici cantități de combinații ale iodului, adăugate în sol, duc la o sporire a recoltei plantelor cultivate. De asemenea vacile hrănite cu alge care conțin iod dau brusc o creștere a laptelui muls, iar la ovine lina începe să crească mai repede.

Prepararea. Procedeele de extragere a iodului diferă după materia primă pe care o folosim în acest scop.

Dat fiindcă apa mării conține abia 0,000005% iod, nu poate fi vorba de o extragere a iodului direct din aceste ape, deși sînt încercări în acest scop.

a. Dar cum unele plante marine, de exemplu alge ca *Laminaria* (ceapă de mare), absorb iodul pînă la 0,1% din greutatea lor, aceste plante pot servi ca materie primă la extragerea iodului. În afară de faptul că aceste alge sînt întrebuințate în alimentație de japonezi și chinezi, ele se colectează și se usucă. În stare uscată conține pînă la 0,5% iod. Se calcinează, iar cenușa care conține 2—3% iod sub formă de săruri, se tratează cu apă dînd soluții care supuse apoi la cristalizare separă NaCl .

Soluțiile care rămîn conțin sulfat și carbonat de potasiu, sulfuri și sulfizi rezultați la calcinare prin acțiunea cărbunelui asupra sulfatilor, polisulfuri și tiosulfati formați în contact cu aerul. Îndepărtarea acestora se face prin tratarea soluțiilor cu acid sulfuric. Rezultă hidrogen sulfurat și bioxid de sulf care se degajă, iar în parte reacționează împreună separîndu-se sulf.

Sărurile de iod, fiind mai solubile, rămîn în apele mume, de unde se separă iodul prin tratarea cu clor sau cu MnO_2 și H_2SO_4 , conform cu reacțiile:



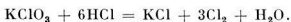
În amîndouă procedeele se evită excesul de reactiv.

Un surplus de clor oxidează iodul separat la iodat solubil, conform cu reacția:



ceea ce aduce pierderi în iod, iar în al doilea procedeu un exces de bioxid de mangan duce la separarea bromului din bromurile care însoțesc iodurile, impurificând în acest fel iodul separat.

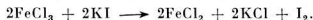
Cantitatea de clor necesară se produce adăugând soluției clorat de potasiu și acid clorhidric, în cantitățile necesare:



Se poate prepara și prin tratarea apelor mume cu acid sulfuric și azotat de sodiu, când se formează acid azotos care se descompune:

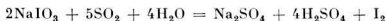


Se obține și prin oxidarea apelor mume cu clorură ferică:



Procedeul are avantajul că bromurile, nefiind atacate, nu necesită cantități strict determinate din reactivul care scoate iodul din soluție.

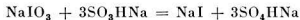
b. Dacă materia primă pentru prepararea iodului este salpetrul de Chili, în care iodul se găsește sub formă de iodat de sodiu în cantitate de 0,1% iod, atunci se tratează apele mume după separarea azotatului de sodiu prin cristalizare, cu bioxid de sulf:



sau cu sulfid acid de sodiu:



De fapt, reacțiile au loc în două faze: la început iodatul reacționează cu sulfitul dînd iodură, care mai departe cu iodatul netransformat dă iod:



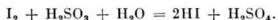
Practic se tratează 80% din apele mume cu un reducător:



iar apoi se adaugă 20% din apele mume care avînd raportul de I^- și IO_3^- de 1:5, are loc reacția:



Lucrînd cu un exces de reducător, acesta reacționează cu iodul pus în libertate, obținîndu-se acid iodhidric care e solubil:

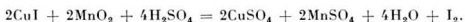
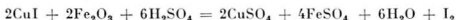


Inconvenientul se înlătură printr-un mic adaos de iodat care distruge acidul iodhidric.

Printr-un alt procedeu se tratează apele mume cu un reducător și apoi cu sulfat de cupru:



Se tratează apoi iodura cuproasă cu bioxid de mangan sau cu oxid de fier:



Se filtrează obținîndu-se un iod brut de 85% care apoi se purifică.

c. În fine, dacă vrem să obținem iodul din apele ce însoțesc petrolul, problema de bază a procesului tehnologic constă în concentrarea acestui element deoarece cantitatea de iod este relativ mică. Această concentrare se realizează fie prin adsorbția iodului pe cărbune sau amidon, fie prin extragerea cu solvenți nemiscibili cu apa cum este petrolul lampant, fie în fine, prin transformarea lui în compuși chimici greu solubili, cum sînt CuI sau AgI . Prelucrarea ulterioară depinde apoi de felul cum a fost concentrat.

Oricare au fost procedeele de obținere ale iodului, acest element în stare brută este impur, deoarece reține săruri și apă. Cum tensiunea vaporilor de iod solid este mare, el sublimază la încălzire slabă, dînd vapori violeti, care recrystalizează în cristale negre-violete. Prin două sublimări atinge un grad de puritate 99,8%. Aceste sublimări se fac în retorte de fontă emailată, prevăzute cu dispozitive speciale de condensare.

Proprietăți fizice. La temperatura ordinară, iodul formează cristale opace cu aspect metalic de culoare cenușie-neagră, avînd reflexe violete. Greutatea specifică a iodului este 4,94. Se topește la $113^{\circ},7$ și fierbe la $184^{\circ},5$. Iodul topit are o culoare brună, iar vaporii săi au o frumoasă culoare violetă, de unde și numele iodului (ioeides = vioriu). Tensiunea de vapori a iodului este mare chiar la temperatura ordinară, marcînd prin aceasta o puternică tendință de sublimare. Acest lucru se dovedește prin depunerea de cristale în partea de sus a borcanelor în care se păstrează iodul.

Vaporii de iod au un miros particular, sînt toxici și provoacă inflamația mucoaselor nazale și ale ochilor.

Molecula iodului este biatomică, I_2 . La temperaturi mai înalte se disociază însă în atomi. Pentru disociere sînt necesare 35,4 calorii:



Iodul este foarte puțin solubil în apă (0,02%), dând o soluție de culoare gălbuie. În schimb se dizolvă în soluții de iodură de potasiu sau acid iodhidric, cu o culoare brună închisă.

În realitate, în aceste soluții are loc o reacție între iod și KI, respectiv HI, formându-se combinații de aditie de forma $KI \cdot I_2$ respectiv $HI \cdot I_2$. Din soluție se separă cristale negre $KI_3 \cdot H_2O$.

Iodul este ușor solubil în solvenți organici și anume în sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, cloroform, benzen, benzine, cu culoare violetă. În solvenți care conțin oxigen în molecula lor, cum sînt alcoolul, eterul, acetona, iodul se dizolvă dînd soluții de culoare brună. În soluțiile violetă, iodul se găsește sub formă de molecule, I_2 , întocmai ca și în vapori; în soluțiile brune se formează combinații moleculare slabe între iod și moleculele solventului.

Cu o soluție diluată de amidon, iodul dă la temperatura ordinară o colorație albastră. Reacția fiind foarte sensibilă, se face uz de ea în chimia analitică pentru recunoașterea a mici cantități de iod. Soluția devine incoloră prin încălzire, iar culoarea reapare la rece. Se crede că între amidon și iod nu are loc o combinare chimică, ci se face o adsorbție a iodului pe suprafața mare a particulelor coloidale de amidon.

Proprietăți chimice. Din punct de vedere chimic, iodul se aseamănă cu clorul și bromul, însă este mult mai puțin activ.

La temperatura ordinară se unește foarte încet cu hidrogenul, dînd acid iodhidric, HI. Pentru a grăbi reacția e nevoie de încălzire, însă în acest caz reacția nu e completă, deoarece se pornește reacția inversă de disociere termică a acidului iodhidric, așa încît se stabilește un echilibru de reacție între iod, hidrogen și acidul iodhidric:

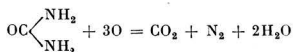


Cu fluorul și cu clorul dă combinațiile: IF_3 , IF_5 , ICl_3 , ICl , ceea ce scoate în evidență polivalența iodului. Spre deosebire de clor și brom, nu reacționează la nici o temperatură cu vaporii de apă. Chiar și hidroliza unei soluții apoase de iod este mai slabă decît la aceștia: $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HOI$.

Echilibrul permite să se explice reacția ce are loc la temperatura ordinară între pilitura de fier, iod și apă rezultînd iodură și iodat feros. Acidul hipiodos fiind foarte nestabil trece imediat în acid iodhidric și iodic, care reacționează apoi cu fierul:



Datorită acidului hipiodos, o soluție de iod în apă, oxidează ureea ca și apa de brom sau clor:



Iodul se combină direct și chiar energetic cu sulful, fierul, aluminiul și mercurul. Fosforul, arsenul, stibiul ard în vapori de iod.

Nu se combină direct cu oxigenul, însă se cunosc combinații între iod și oxigen, care se obțin pe cale indirectă.

Iodul este un agent oxidant însă mai puțin energetic decât clorul. Astfel hidrogenul sulfurat este oxidat până la sulf:



reacția însă nu are loc complet decât într-un exces mare de apă, constituind una din metodele de preparare ale acidului iodhidric.

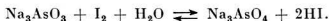
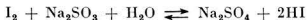
Reacționează cu amoniacul deosebit de clor și brom; prin amestecarea a două soluții diluate de amoniac și iod, soluția rămâne incoloră la început și are proprietăți oxidante, iar mai târziu apare un precipitat negru care în stare uscată explodează prin ciocnire. Este iodura de azot care nu se cunoaște în stare pură.

Iodul atacă substanțele organice: pluta și coloranții de origine vegetală. În prezență de reducători, funcționează ca oxidant slab:



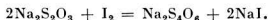
În soluții diluate, echilibrul se deplasează spre dreapta, iar în soluții concentrate spre stînga. Reacția constituie o metodă cantitativă de determinare a bioxidului de sulf în acidul clorhidric comercial.

Oxidează de asemenea sulfiții la sulfați, arseniții la arseniați:



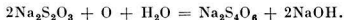
Reacția este cantitativă numai în prezență de bicarbonat care consumă acidul iodhidric.

Puterea oxidantă a iodului se pune în evidență și prin reacția cu tiosulfatul de sodiu. O soluție apoasă de tiosulfat este oxidată cantitativ de iod cu formare de tetracionat de sodiu:

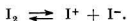


Această reacție e folosită pentru dozarea iodului în chimia analitică cantitativă.

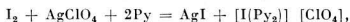
În celelalte reacții, soluția avea la sfîrșit caracter acid, în cazul aceste soluția rămîne neutră, deoarece oxidarea tiosulfatului are loc cu formare de hidroxid care neutralizează acidul iodhidric format:



Soluțiile de iod în unii solvenți organici au o conductibilitate electrică, deci iodul este parțial disociat în ioni:

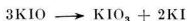


Acest lucru a fost dovedit și pe cale chimică în urma reacției dintre iod și perclorat de argint în cloroform sau benzen și în prezență de piridină, care servește ca stabilizator:

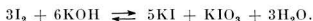


IClO_4 precipitând în complexul cristalin. Identice au fost preparați azotați și alte săruri ale complexilor cu iod monovalent pozitiv. Combinațiile sînt stabile la aer uscat, descompunîndu-se cu apa.

Iodul reacționează cu hidroxizii, dînd iodură și hipioditul respectiv, care fiind instabil trece imediat în iodat, așa încît reacția care are loc este următoarea:



deci:



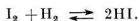
După cum se știe, în mediu acid reacția are loc invers.

Întrebuințări. Iodul găsește întrebuințări în medicină. O soluție de iod în alcool poartă numele de *tinctură de iod* și este un antiseptic folosit curent la dezinfectarea rănilor. Unele preparate organice de iod, ca iodoformul, sozioiodolul sînt de asemenea folosite la tratarea rănilor. Luat intern sub formă de diferite preparate, iodul este folosit la combaterea gușei, arteriosclerozei, astmului etc.

Sub formă de iodură de argint (AgI) este folosit în industria fotografică. E folosit la fabricarea unor coloranți. Apoi e întrebuințat în chimia analitică și cea preparativă.

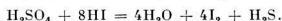
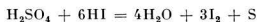
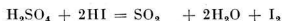
ACIDUL IODHIDRIC, HI

Preparare. 1) Prin unirea directă a elementelor se obține acid iodhidric:

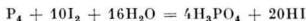


Această reacție însă nu are loc complet, pentru că la temperatura necesară combinării (300°), acidul iodhidric este disociat termic în proporție însemnată (19%). De aceea, pentru a împinge echilibrul cît mai mult spre dreapta se lucrează cu un exces de hidrogen și în prezență de catalizatori (platină fin divizată depusă pe azbest).

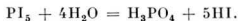
Pentru prepararea acidului iodhidric nu se poate folosi în nici un caz metoda de punere în libertate a acidului din ioduri cu acid sulfuric, deoarece acidul iodhidric, fiind un reducător, va reacționa imediat cu acidul sulfuric reducîndu-l:



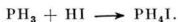
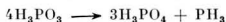
2) Metoda cea mai des folosită de preparare a acidului iodhidric constă din tratarea cu apă a unui amestec de fosfor roșu și iod:



Intermediar se formează pentaiodura de fosfor, PI_5 , care hidrolizează cu apa dând acid iodhidric:



În această metodă e nevoie de un exces de iod pentru a garanta formarea pentaiodurei. În caz că se formează și triiodură de fosfor, atunci prin hidroliză rezultă și alte substanțe care impurifică acidul iodhidric obținut:



Se obține deci și iodură de fosfoniu care sublimă, astupînd tubul prin care se degajă acidul iodhidric. Iodul antrenat de acidul iodhidric este reținut de puțin fosfor roșu. Acidul iodhidric gazos se usucă peste iodură de calciu sau acid metafosforic. Nu se folosește ca deshidratant acidul sulfuric, căci s-ar reduce parțial la bioxid de sulf și nici clorură de calciu, căci ar rezulta acid clorhidric.

3) O metodă comodă din care rezultă o soluție apoasă de acid iodhidric constă în a trece un curent de hidrogen sulfurat printr-un terci de iod în apă:



Se filtrează sulful depus și prin încălzire se alungă hidrogenul sulfurat în exces, după care soluția se poate concentra.

În loc de iod se poate folosi iodura cuproasă:



Prelucrarea ulterioară se face ca mai sus.

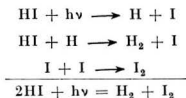
Proprietăți fizice. Acidul iodhidric este un gaz incolor, cu miros înțepător și care fumegă puternic în aer umed. Prin răcire la 0° și 4 atm se licheface, dînd un lichid incolor cu punct de fierbere -35° . Se solidifică la -51° .

Se dizolvă foarte bine în apă. La 10° un litru de apă dizolvă 425 volume de HI gazos. Soluția saturată la 0° conține 90% HI, iar la temperatura ordinară cam 70%. Soluțiile concentrate răcite dau hidrați cu patru, trei și două molecule de apă.

La fel ca și la ceilalți acizi halogenați și acidul iodhidric formează un amestec azeotrop care are o concentrație de 57% și fierbe constant la 127° .

Proprietăți chimice. Acidul iodhidric este mai puțin stabil decît ceilalți acizi halogenați. Se descompune sub acțiunea luminii sau căldurii în elementele componente.

Prin iradiere sau încălzire la 180° are loc reacția înlănțuită:

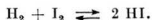


Se vede că pentru fiecare cuantă de lumină se descompun două molecule de acid iodhidric.

Cu temperatura disociația crește în felul următor:

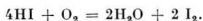
T	283°	356°	445°
$\alpha\%$	17,9	19,5	22

La 445° , disociația este de 22% existînd în echilibru acid iodhidric, iod și hidrogen. Se obține această stare de echilibru și dacă se pleacă de la cantități echivalente de iod și hidrogen:



Presiunea nu are nici o influență asupra stării de echilibru, care, însă, crește repede cu temperatura.

Iodul este dezlocuit din acidul iodhidric de toți ceilalți halogeni. Oxigenul molecular oxidează treptat acidul iodhidric, mai ales sub acțiunea luminii:



Această reacție de oxidare se observă mai ales în soluțiile apoase. Soluțiile proaspăt preparate sînt incolore însă cu timpul, în contact cu oxigenul din aer, se oxidează și pun în libertate iod care colorează soluția în brun. Iodul liber, separat prin oxidarea acidului iodhidric, nu precipită, ci rămîne în soluție din cauza reacției cu excesul de acid iodhidric, formîndu-se o substanță de forma HI_3 .

Pentru a conserva soluțiile de acid iodhidric și a le feri de oxidare li se adaugă mici cantități de fosfor roșu. Acesta transformă iodul liber (ce s-ar forma) în iodură de fosfor, care apoi prin hidroliză dă din nou acid iodhidric.

Iodul poate fi extras din soluție în afară de fosfor roșu și cu argint fin divizat sau tăiței de cupru.

Acidul iodhidric reacționează cu o serie de elemente: sulf, fosfor, bor, siliciu (cu borul și siliciul reacționează numai la temperatură ridicată).

Fiind mai instabil decît ceilalți acizi halogenați, acționează mai ușor cu metalele și oxizii lor. Față de substanțele oxidante, acidul iodhidric se comportă ca un reducător puternic și se întrebuințează în acest scop, în special în chimia organică, servind la hidrogenarea combinațiilor nesaturate. Într-un tub închis, la temperaturi ridicate, în care se încălzește o astfel de substanță cu acid iodhidric, are loc adăugarea hidrogenului la legăturile nesaturate. La fel se poate înlocui cu hidrogen sau chiar cu iod, oxigenul legat de carbon.

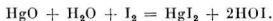
În felul acesta, acidul iodhidric contribuie la determinarea structurii combinațiilor organice.

În soluții apoase, acidul iodhidric este un acid tare (mai tare ca ceilalți acizi halogenați la aceeași concentrație). Sărurile lui se numesc ioduri și sînt în general solubile în apă. Unele au aplicații medicale. Insolubile în apă, sînt: iodura de argint, de mercur, de plumb, de cupru monovalent, precum și cea a taliului monovalent.

Iodura de argint se folosește în fotografie. Iodurile solubile dizolvă I_2 , dînd combinații de forma $KI \cdot I_2$, întocmai ca și acidul iodhidric.

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE IODULUI

Acidul hipoiodos, HOI. Acidul hipoiodos nu se poate obține decît în soluții apoase diluate prin agitarea iodului cu o suspensie de oxid de mercur în apă:



Acidul hipoiodos este instabil și slab, mult mai instabil decît acizii corespunzători ai bromului și clorului. La acidul hipoiodos se manifestă clar un caracter amfoter, din cauză că disociația acidă este mai mică ($K = 3 \times 10^{-11}$) decît disociația bazică ($K = 3 \times 10^{-10}$). Din cauza instabilității sale nu putem concentra acidul hipoiodos prin distilare în vid, cum s-a făcut la ceilalți acizi corespunzători bromului și clorului. Chiar la temperatura ordinară avem o disproportionare cu formare de HIO_3 și apoi o punere în libertate de iod după reacțiile:



Hipiodiții, sărurile acidului hipoiodos sînt ceva mai stabile decît acidul însuși; cu toate acestea, ei nu se pot obține decît în soluții apoase. Se obțin prin dizolvarea iodului în soluții diluate reci de hidroxizi alcalini. De exemplu:



Soluțiile acestea au culoare galbenă și un miros caracteristic de șofran. Sînt foarte oxidante.

Pun în libertate oxigenul din apa oxigenată, azot din uree, oxidează Mn^{2+} la Mn^{4+} , decolorează indigoul etc. Adăugînd acestor soluții alcool, se formează iodoform:



Acidul iodic, HIO_3 . Acidul iodic este cel mai important dintre acizii oxigenați ai iodului. Este mai stabil decît acidul cloric și bromic, de aceea se

poate obține și în stare pură. Se obține ușor prin oxidarea iodului cu acid azotic concentrat pe baia de apă pînă la completa uscare:



Oxizii de azot și apa se volatilizează și rămîne acidul iodic care poate fi purificat prin recristalizare.

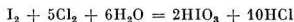
Se lucrează în felul următor: se dizolvă reziduul în puțină apă și se evaporază pînă la uscare (200°) pentru îndepărtarea acidului azotic. Se dizolvă apoi reziduul, pentoxidul de iod în apă caldă, obținîndu-se prin răcirea lichidului siropos cristale de acid iodic.

Acidul iodic se poate prepara și prin oxidarea iodului cu clorat de potasiu sau lucrînd direct cu o soluție de acid cloric 25%:

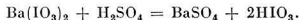


În soluție apoasă se poate obține pe două căi mai importante.

1) Fie prin oxidarea iodului cu clor:



2) Fie prin punerea în libertate din săruri alcaline sau de bariu cu acizi
De exemplu:



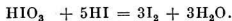
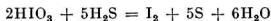
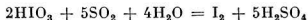
Reacția de formare a acidului iodic cu clor explică de ce atunci cînd separăm iodul din ioduri, cu ajutorul clorului, nu trebuie să folosim un exces de apă de clor, deoarece aceasta oxidează iodul pus în libertate mai departe la iodat și soluția devine incoloră.

Acidul iodic are un gust amar și cristalizează în două forme diferite care nu trec din una în alta și fac parte din clasa bisfenoidică a sistemului rombic.

Insolubil în alcool, se dizolvă ușor în apă, la 16° ; 100 g apă dizolvă 310 g acid iodic.

Prin încălzire se topește pe la 110° trecînd într-o formă mai săracă în apă, acidul anhidro-iodic HI_3O_8 care poate cristaliza și din soluție deasupra temperaturii de 110° . Această formă săracă în apă se poate obține și prin încălzirea acidului iodic la $30^\circ - 40^\circ$, în aer uscat. Pe la 200° se anhidrifică total trecînd în pentoxid de iod I_2O_5 .

Acidul iodic încălzit cu cărbune, sulf, fosfor sau substanțe organice face explozie. Este un oxidant puternic, cum reiese și din reacțiile:



Acidul iodic ca și acidul azotic și metafosforic coagulează albumina. În soluțiile apoase concentrate, acidul iodic polimerizează:



în care $x = 2$ sau 3 . Cu toate acestea este un acid monobazic, cum rezultă din măsurarea conductibilității electrice.

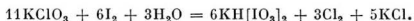
Sărurile acidului iodic, iodații, se obțin prin dizolvarea iodului în soluții calde de hidroxizi. De exemplu:



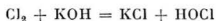
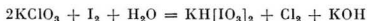
Din soluția obținută la răcire, se separă iodatul de potasiu care este mai puțin solubil.

Se mai obțin prin oxidarea iodurilor în mediu alcalin și pe cale electrolitică.

Este interesantă metoda de preparare din clorat de potasiu și iod în soluție apoasă:



Reacția este de fapt mai complicată, deoarece clorul eliberat de iod reacționează, în parte, cu formare de clorat:



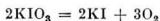
O soluție de clorură de bariu precipită dintr-o soluție de clorat de potasiu, iodatul de bariu.

Iodații corespund în general formulei $\text{Me}^{\text{I}}\text{IO}_3$. Sînt cunoscute însă și sărurile acide de forma $\text{Me}^{\text{H}}[\text{IO}_3]_2$ hidroiodați care pot fi considerați ca compuși de adiție ai acidului iodic cu iodații ($\text{Me}^{\text{H}}\text{IO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ și $\text{Me}^{\text{H}}\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$).

Sărurile acide ale acidului iodic sînt izomorfe cu sărurile acide ale acizilor organici bibazici. Atît el cît și sărurile lui formează combinații de adiție cu halogenurile alcaline. Cu anhidride, ca: SO_3 , MoO_3 , WO_3 , P_2O_5 , V_2O_5 etc., formează combinații complexe, denumite hetero-poliacizi.

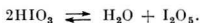
Dintre sărurile lui, iodatul de sodiu se găsește în cantități mici în salpetru de Chile, iar iodatul de calciu se găsește în natură sub formă de lauterit.

Prin încălzire, iodații se descompun fie cu cedare de oxigen și trecînd în iodură, fie cu cedare de oxigen, iod și trecînd în oxid:



Iodații sînt mai stabili decît clorații și bromatii. Au totuși însușiri oxidante, în stare topită. În amestec cu substanțe oxidabile explodează cînd sînt loviți.

Pentoxidul de iod, I_2O_5 . Pentoxidul de iod, anhidrida acidului iodic, se obține prin încălzirea acestuia la 200° :



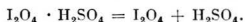
Este o pulbere albă care cu apă reformează acidul iodic. Încălzit la 300° se topește cu descompunere în elementele constituente. Este folosit în chimia organică, ca agent oxidant.

La 250° oxidează cocsul, cărbunele de lemn, grafitul, borul, siliciul etc. La 170° oxidează oxidul de carbon la bioxid de carbon:

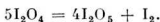


Tetroxidul de iod, I_2O_4 . Tetroxidul de iod se obține prin tratarea acidului iodic cu acid sulfuric concentrat la cald.

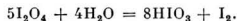
Se formează la început combinațiile: $I_2O_3 \cdot H_2SO_4$ și $I_2O_4 \cdot H_2SO_4$ care se presupune că sub acțiunea apei ar trece în tetroxid:



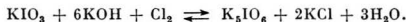
Prin încălzire la 130° se descompune în pentoxid și iod:



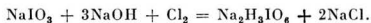
I_2O_4 se prezintă sub forma unei pulberi grăunțoase galbenă puțin solubilă în apă rece. În apă caldă dă acid iodic și iod:



Acidul periodic. Acidul periodic se obține prin oxidarea electrolitică a acidului iodic. Mai comod se obține din iodați, prin oxidare cu hipocloriți sau cu clor în mediu alcalin:



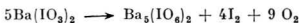
Se obține și dizolvînd iod într-o soluție de hidroxid de sodiu care se aduce la fierbere și trecîndu-se un curent de clor, cînd se separă periodatul acid de sodiu:



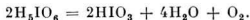
Suspensia se tratează cu azotat de argint, obținîndu-se ortoperiodatul de argint (Ag_5IO_6 pp negru), care apoi tratat cu un curent de clor trece în soluție ca acid periodic (H_5IO_6) și precipită clorură de argint.

Soluția se evaporă în vid, obținîndu-se cristale incolore de H_5IO_6 .

Acidul ca atare se obține din sarea de bariu și acid sulfuric. Sarea de bariu se obține în felul următor: iodatul de bariu, la temperaturi ridicate, trece în periodat, care cu acid sulfuric, reacționează dând acid periodic:



Prin încălzire peste 130° , acidul periodic se topește, iar la temperaturi mai ridicate se descompune:



Descompunerea merge până la I_2O_5 .

Nu se cunoaște acidul periodic corespunzător acidului percloric, adică un acid de forma HIO_4 , ci cel care se obține corespunde unui grad de hidratare mai mare, adică corespunzând formulei H_5IO (sau $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Acest acid se prezintă sub formă de cristale incolore, higroscopice. Este un acid pentabazic, însă destul de slab, de aceea sărurile lui în soluție apoasă suferă o disociație hidrolitică puternică.

Sărurile acidului periodic pot deriva și de la acizi periodici ipotetici, mai săraci în apă. Așa de exemplu se cunosc săruri:

MeIO_4 numite metaperiodați (de ex. cu: Na, K, Rb, Ag);

MeIO_5 numite mezoperiodați (de ex. cu: Ag);

Me_3IO_6 numite ortoperiodați (de ex. cu: Ag, Ba etc.).

Dintre acizii liberi se cunoaște numai acidul ortoperiodic H_5IO_6 . Se cunosc o serie de săruri acide derivate de la acidul ortoperiodic, de exemplu: $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ sau $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$.

Prin încălzire în vid, sub 80° , acidul ortoperiodic pierde apă și trece în acidul dipericodic $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$, iar sub 100° trece în acid metaperiodic HIO_4 . De la acidul dipericodic se cunosc sărurile de Na și Ag.

Soluțiile de acid periodic și periodați sînt oxidanți puternici.

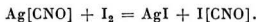
Nu se cunoaște anhidrida acidului periodic, I_2O_7 , deoarece prin încălzirea acidului periodic se formează pentoxid și oxigen.

COMBINAȚIILE SALINE ALE IODULUI ELECTROPOZITIV

Iodul formează combinații cu caracter salin în care funcționează ca element electropozitiv (caracter metalic) monovalent și trivalent.

Dintre combinațiile cu iod electropozitiv monovalent, cităm: cianura de iod $\text{I}(\text{CN})$ cianatul $\text{I}(\text{CNO})$ sulfocianura $\text{I}(\text{CNS})$ și azida $\text{I}(\text{N}_3)$. Toate se obțin în soluții de solvenți organici (eter, cloroform etc.).

De exemplu, prepararea cianatului de iod se face după reacția:

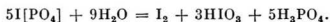


Combinațiile iodului electropozitiv monovalent de tipul $[\text{I}(\text{Py})_2]\text{X}$, unde X = nitrat sau perclorat și cele $\text{I}(\text{Py})\text{X}$ unde X = nitrat, acetat, benzoat

au caracter metalic mai pronunțat decât cele amintite înainte, care rezultă din iod, și anioni puternic polarizabili.

Combinatii cu iod electropozitiv trivalent se cunosc ca săruri, de forma: IPO_4 , $\text{I}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{I}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. În această grupă poate intra și ICl_3 . Se cunoaște și un sulfat $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$.

Caracterul bazic al iodului trivalent s-a dovedit prin prepararea acetatului de iod, rezultat în urma acțiunii monoxidului de clor asupra iodului în soluție de acid acetic glacial, sau prin oxidarea în vid la $40-50^\circ$ a unei soluții de iod în anhidridă acetică cu acid azotic fumans. Acetatul se prezintă sub formă de cristale incolore, hexagonale, stabile la întuneric. S-a stabilit că iodul este trivalent în această combinație, formîndu-se la catod (platină argintată) prin electroliza unei soluții de acetat de iod în anhidridă acetică, iodura de argint, corespunzător legii lui Faraday. Analog a fost obținut și fosfatul, prin acțiunea acidului azotic fumans asupra unui amestec de iod, acid și anhidridă fosforică. Este o substanță cristalină, ușor hidrolizabilă:

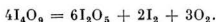


Percloratul de iod $\text{I}[\text{ClO}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a fost obținut prin acțiunea ozonului asupra unei soluții răcite de iod în acid percloric anhidru:



Prin acțiunea oxigenului ozonizat asupra iodului perfect uscat, se obține o pulbere galbenă amorfă, care corespunde formulei I_4O_9 . Se crede că acest compus este un iodat de iod trivalent: $\text{I}(\text{IO}_3)_3$.

Este delicvescent, trecînd cu apa în acid iodic și iod. Încălzit cu acid clorhidric, dă naștere la clor, iar prin încălzire la 120° se descompune:



În aceeași ordine de idei, este foarte probabil ca oxidul I_2O_4 să fie un iodat bazic al iodului și poate fi formulat astfel: $\text{O} = \text{I} \cdot \text{IO}_3$.

Se cunosc și iodosocombinații organice, cu formula $\text{R} - \text{I} = \text{O}$, obținute din ioduri arilice, oxidate cu acid azotic fumans. Aceste combinații au un caracter pronunțat bazic, formînd cu acizii săruri $\text{R} - \text{IX}_2$ ($\text{X} = \text{rest acid}$). Apa le descompune, regenerîndu-se iodosocombinațiile respective.

COMBINAȚIILE HALOGENILOR ÎNTRE EI

Aceste combinații se obțin în cele mai multe cazuri prin reacția directă a elementelor. Nu se cunosc decât combinații care conțin maximum doi halogeni. Toate aceste combinații sînt în general volatile și puțin stabile. Totuși nu explodează, deoarece toate sînt slab exoterme. În stare lichidă nu conduc curentul electric, ceea ce arată că sînt combinații covalente. Totuși, unele din ele manifestă un caracter polar în soluții cu solvenți care au constantă dielectrică mare, cum este SO_2 lichid. Așa, de exemplu, soluția în SO_2 lichid a ICl și ICl_3 conduce curentul și iodul se separă la catod, iar clorul la anod.

În combinațiile din această grupă, fluorul este monovalent, ca în toate combinațiile sale. Tendința de a forma combinații, care să conțină un număr mare de atomi, se observă la acei halogeni care se află așezați mai departe în sistemul periodic, adică cu cât este mai mare diferența între razele atomice ale halogenilor care se combină. Așa, de exemplu, clorul poate lega maximum trei atomi de fluor, bromul maximum cinci, iar iodul, șapte. Iodul nu poate lega decât maximum trei atomi de clor și maximum un atom de brom.

Combinațiile bogate în fluor sînt aproape incolore; culoarea se închide apoi, cu cât conținutul în halogen cu greutate atomică superioară este mai mare.

Acești derivați nu au aplicații practice, în afară de ICl_3 , care se folosește uneori în locul iodului la dezinfectarea rănilor.

Se cunosc combinații de tipul XY , XY_3 , XY_5 și XY_7 .

Combinații de forma XY . *Monofluorura de clor, ClF .* Monofluorura de clor se obține prin acțiunea clorului umed asupra fluorului sau la 250° prin acțiunea clorului uscat asupra fluorului. Operația se execută în vase de cupru și deoarece reacția este exotermă, cu urcarea temperaturii, are loc disocierea combinației.

Monofluorura de clor este un gaz aproape incolor care prin răcire dă un lichid ce fierbe la -100° și se solidifică la -155°C . Combinația prezintă, în general, reacțiile fluorului însă într-un mod mai agresiv care s-ar datora faptului că substanța disociindu-se ușor ar rezulta fluor atomic.

Monofluorura de brom, BrF . Monofluorura de brom este mai instabilă și trece spontan în trifluorură cu degajare de brom:

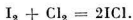


S-a preparat făcînd să acționeze bromul asupra fluorului la $+10^\circ$ și distilînd fracționat produsul rezultat. Peste 20° e un gaz roșu care se solidifică la -33° .

Monofluorura de iod, FI . Monofluorura de iod nu se cunoaște și probabil nu se poate obține datorită marii sale instabilități.

Existența combinației BrCl este justificată doar de bandele din spectrul de absorbție al unui amestec gazos de brom și clor, care nu corespunde nici clorului, nici bromului.

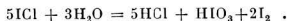
Monoclorura de iod, ClI . Monoclorura de iod se obține prin acțiunea clorului asupra iodului:



Este un lichid roșu închis, care se solidifică încet, prin ședere, sau mai repede în contact cu ICl_3 . Primul produs de solidificare, forma β , se prezintă sub formă de tăblițe rombice roșii-brune și se topește la $13^\circ,9$. Prin ședere trece în forma alotropică stabilă, α , ca ace rubinii ce se topește la $27^\circ,2$.

Combinația se mai poate obține și fierbind iod în apă regală și agitînd cu eter soluția diluată. Se obține un lichid siropos roșu-brun care prin distilare trece în forma stabilă în mediu ambiant.

În contact cu apa se descompune dînd inițial acid hipoiodos nestabil încît reacția finală este:



Monobromura de iod, BrI. Monobromura de iod se obține direct din elemente și se prezintă sub formă de cristale negre care se topesc la circa 40° . În soluție de tetraclorură de carbon, ca și în stare de vapori este parțial disociată.

Combinatii de tipul XY_3 . *Trifluorura de clor, ClF₃.* Trifluorura de clor a fost preparată făcînd să acționeze un exces de fluor asupra clorului sau a monofluorurii de clor. S-a întrebuițat în acest scop un bloc de cupru gol, care s-a încălzit pe o baie de ulei la 250° .

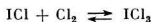
Este un gaz incolor care prin răcire trece într-un lichid verde ce fierbe la $+12^\circ,1$, în stare solidă fiind incolor, cu punctul de topire $= -82^\circ,6$.

Trifluorura de clor este foarte reactivă. Acționează asupra multor metaloizi și metale care ard sau explodează în vapori de ClF₃. Oxizii MgO, CaO, Al₂O₃ reacționează cu incandescență.

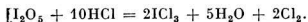
Cu apa dă o combinație de forma ClFO, un lichid roșu ce cristalizează la -70° .

Trifluorura de brom, BrF₃. Trifluorura de brom se obține prin unirea directă a elementelor la 50° . Este un lichid incolor ce fumegă la aer și fierbe la 127° , iar la $+8^\circ,8$ se solidifică. Este activă din punct de vedere chimic (atacă și pielea).

Triclorura de iod, ICl₃. Triclorura de iod se obține prin acțiunea unui exces de clor asupra iodului, fie asupra monoclorurii, cînd reacția este reversibilă:

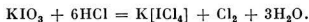


cum rezultă din determinările densității de vapori. Se poate prepara și din pentoxid de iod și acid clorhidric gazos la încălzire:



Substanța de formă solidă, galbenă, cu miros înțepător este delievcescentă. În solvenți organici se dizolvă trecînd într-o culoare roșie portocalie. Cu apa se descompune: $2\text{ICl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCl} + \text{ICl} + \text{HIO}_3$ soluția fiind puternic antiseptică.

Triclorura de iod adăunează cloruri ale metalelor puternic electropozitive, trecînd în combinații de tipul $\text{Me}^{\text{I}} [\text{ICl}_4]$. Sarea de potasiu se obține și din acid clorhidric concentrat și iodatul de potasiu:



Deoarece oxidează sulfurul, se folosește o soluție de triclorură în acid clorhidric, la dezagregarea mineralelor sulfuroase (pirită) etc. Este întrebuițată în chimia anorganică, ca transportor de clor, prin disociere în monoclorură și clor. Iodul are astfel o acțiune catalitică în clorurările din chimia organică (formarea directă a compusului C₆H₅Cl în prezența unui cristal de iod).

Combinatii de tipul XY_5 . *Pentafluorura de brom, BrF_5 .* Pentafluorura de brom a fost preparată prin acțiunea vaporilor de brom asupra fluorului, într-o atmosferă de gaz inert (azot) și prin încălzire la 200° . Se lucrează în vase de cupru, iar produsul brut se purifică prin distilare fracționată. Este un lichid ce fierbe la $+40^\circ,5$ și se solidifică la $-61^\circ,3$. Este foarte reactiv și mulți metaloizi sau metale se aprind în contact cu el.

Pentafluorura de iod, IF_5 . Pentafluorura de iod a fost obținută prin încălzirea fluorurii de argint cu iod, iar mai târziu direct din elemente. Se obține și prin acțiunea fluorului asupra pentoxidului de iod încălzit. Este lichidă, fierbe la $+97^\circ$ și se solidifică la $+8^\circ,5$.

Combinatii de tipul XY_7 . *Heptafluorura de iod, IF_7 .* Heptafluorura de iod este singurul reprezentant și se obține prin încălzirea pentafluorurii cu fluor, într-un aparat destinat special acestui scop. Purificarea produsului brut se face prin separarea de tetrafluorură de siliciu și pentafluorură de iod. Identificarea i s-a făcut pe baza determinării densității de vapori. Este un gaz care se lichefiază la $+5^\circ,5$ și se solidifică la $+4^\circ,5$. La temperatura ordinară, tensiunea de vapori este de o atmosferă. Reacționează energic cu metalele și metaloizii.

Se cunosc deci următoarele combinații halogenate:

TABELA 12

XY	XY_3	XY_5	XY_7
ClF g BrF g (20°) ClI s (27°) BrI s IF nu se cunoaște	ClF ₃ g incol. BrF ₃ l incol. ICl ₃ s galb.	BrF ₅ l IF ₅ l	IF ₇ g

Privire generală asupra grupeii halogenilor

Această familie de elemente este una dintre cele mai tipice prin care se ilustrează legea periodicității proprietăților fizice și chimice, stabilită de Mendeleev. Din tabela 13 și 14 se vede clar variația regulată a proprietăților fizice pe măsura creșterii greutateii atomice, respectiv a numărului de ordine.

Astfel se vede că intensitatea culorii, starea de agregare, densitatea, etc. cresc pe măsura creșterii greutateii atomice.

TABELA 13

Număr de ordine și simbol	Greutatea atomică	Starea de agregare	Culoarea
9 F	18,9984	gaz	galben-verzui
17 Cl	$35,453 \pm 0,001$	gaz	galben-verzui
35 Br	$79,909 \pm 0,002$	lichid	roșu-brun
53 I	126,9044	solid	negru-violet

TABELA 14

Număr de ordine și simbol	Densitatea	Punct de topire pt	Punct de fierbere pf	Valența
9 F	1,108 la pf.	-223°	-188°	1
17 Cl	1,57	-102°	-34°	1,3(4),5,7
35 Br	3,14	-7°,3	+58°,8	1,3(4),5
53 I	4,94	+113°,7	+184°,5	1,3,5,7

În stare gazoasă, moleculele halogenilor sînt biatomice. Forța de legătură se traduce prin stabilitatea la încălzire. Energia de disociere a moleculelor este cu atît mai mare, cu cît distanța dintre nucleele atomilor legați în moleculă este mai mică. Ca o consecință, gradul de disociere crește cu greutatea atomică a halogenului. Din tabela 15 se văd distanțele internucleare ale halogenilor:

TABELA 15

Moleculele de halogen	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Distanța internucleară Å	1,44	1,99	2,28	2,67

În stare solidă, halogenii au o rețea moleculară, bromul și iodul cristalizînd în sistemul rhombic cu rețea stratificată, iar clorul în cel patratic, într-un mod deosebit.

După cum s-a arătat, aceste elemente au pe orbita exterioară șapte electroni cu tendința de a lua încă un electron pentru a ajunge la o configurație stabilă. Activitatea chimică a oricărui metaloid poate fi caracterizată cantitativ prin valoarea afinității sale pentru electroni, adică a acelei energii care se elimină prin unirea electronului cu atomul neutru corespunzător. Evident că această energie este egală cu cea pe care o cheltuim pentru ruperea electronului de pe ionul negativ.

Dăm mai jos tabela 16 din care se văd valorile afinității halogenilor pentru electroni:

TABELA 16

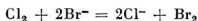
Halogenul	F	Cl	Br	I
Raza ionului Å	1,33	1,81	1,96	2,20
Afinitatea pt. electron (Kcal/mol)	95	86	84	76

Din acest tablou se vede că cu cît e mai mare raza ionului, adică cu cît electronul primit se găsește mai departe de nucleu, cu atît el este mai puțin legat și deci pentru a îndepărta acest electron va trebui să cheltuim o cantitate de energie mai mică.

Monovalența negativă sau heptavalența pozitivă se explică prin poziția halogenilor față de gazele inerte. Atomii de halogen au șapte electroni cu același număr cuantic principal și tind să-și completeze păturile electronice exterioare la cele ale gazului nobil care le urmează. Captarea unui electron duce la trecerea lor în ioni electronegativi, ceea ce se face cu cedare de energie; aceasta explică stabilitatea deosebită a acestor ioni. Scoaterea electronilor în afara edificiului celor șapte electroni necesită un lucru mecanic foarte mare, așa încît ei pot deveni greu electropozitivi. În cazul fluorului, lucrul mecanic pentru scoaterea unui electron întrece cu mult lucrul mecanic produs de atracția electrostatică dintre ionii monovalenți, deci fluorul nu poate fi component electropozitiv în combinațiile sale.

Cel mai electropozitiv este iodul, care în combinațiile sale poate fi electropozitiv monovalent sau trivalent. Se pare că și în soluție apoasă formează în cantitate mică ioni electropozitivi. De obicei halogenii nu rămîn însă în stare electropozitivă liberă, ci se combină mai ales cu oxigenul, dînd radicali negativi, exemplu: ClO_4^- , IO_3^- etc.

Electroafinitatea negativă (tendința de a se încărca negativ) scade de la fluor la iod, încît fluorul scoate ceilalți halogeni din combinațiile lor, clorul scoate bromul și iodul, iar bromul nu poate scoate decît iodul. Se vede că are loc o trecere în stare moleculară a ionului cu electroafinitatea negativă mai mică:



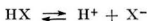
În ceea ce privește afinitatea halogenilor pentru hidrogen, aceasta scade pe măsură ce crește greutatea atomică. În adevăr, fluorul se combină cu hidrogenul, chiar la temperaturi foarte joase, reacția avînd loc cu explozie. Clorul se combină violent numai sub acțiunea luminii și la temperatura ordinară. Bromul se combină abia la o slabă încălzire și în prezență de catalizatori și în fine, iodul se combină numai la cald în prezență de catalizatori, însă acidul iodhidric format este puțin stabil și are loc o reacție de descompunere.

Cîteva constante fizice sînt date în tabela 17 din care se vede variația acestor proprietăți în funcție de greutatea atomică a halogenului.

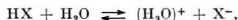
TABELA 17

Acidul halogenat	Căldura de formare Kcal/mol	Lungimea dipolului Å	Temp. de topire °C	Temp. de fierbere °C
HF	64	0,44	— 83	+20
HCl	22	0,22	—112	—84
HBr	8	0,17	— 88	—67
HI	—6	0,08	— 51	—35

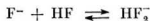
La 20°, toți acizii halogenați sînt gaze cu miros înțepător. Scăzînd temperatura, ei se pot lichefia și solidifica, fiind incolori. Se dizolvă bine în apă, disociînd practic total. Excepție face acidul fluorhidric care disociază mai puțin, iar ionii de F^- formați se adîionează în parte la moleculele de acid nedisociate. În general:



sau



iar în cazul acidului fluorhidric:



sau mai exact



Se credea mai demult că în soluții apoase s-ar găsi molecule duble de acid fluorhidric $(HF)_2$, ceea ce a fost infirmat în urma măsurărilor conductibilității moleculare ale fluorurilor neutre. Este vorba de un ion complex, pe care îl formează numai fluorul, datorită energiei mari de formare a ionului complex, ce se datorește razei ionice mici a fluorului în comparație cu a celorlalți halogeni.

Acizii halogenați disociază în apă, deoarece nucleele de hidrogen sînt atrase aproape în mod egal de moleculele de apă, ca și de ionii de halogen electronegativi, în afară de faptul că prin hidratarea ionilor de hidrogen se cîștigă energie.

În alți solvenți, dacă are loc o disociație se datorește faptului că nucleele de hidrogen se adîionează la moleculele solventului.

Acizii halogenați puri nu conduc curentul electric, ei avînd o structură covalentă polară.

Punctele de topire și fierbere, densitățile și alte date fizice cresc pe măsură ce crește greutatea atomică a halogenului. Acidul fluorhidric face excepție și este atît în stare lichidă, cît și în stare gazoasă puternic asociat.

În legătură cu stabilitatea acestor acizi, ea descrește de la $F \rightarrow I$ și datorită acestui lucru, caracterul reducător crește de la $F \rightarrow I$.

Disociația termică a acestor acizi arată legătura din ce în ce mai slabă a hidrogenului cu halogenul, pe măsură ce trecem de la F la I .

Din tabela 18 se vede că acidul fluorhidric n-a putut fi disociat, iar ceilalți se disociază la temperaturi din ce în ce mai joase.

TABELA 18

Acidul halogenat	HF	HCl	HBr	HI
T°	Volume disociate %			
300°		0	0	8,2
500°		0	0	15,9
1 000°		0	0,16	28,0
1 500°		0,08	1,29	35,1
2 000°		0,33		36,8
2 500°		1,1		
3 000°		2,2		

Nota oarecum discordantă pe care o manifestă fluorul față de ceilalți halogeni, în legătură cu proprietățile fizice și chimice, se datorește tot structurii atomice. În timp ce fluorul este un metaloid mai activ decât oxigenul, deoarece îl scoate din combinațiile sale, la ceilalți halogeni, lucrurile se schimbă. Deși la ceilalți halogeni lipsește tot un electron pe ultima orbită ca și la fluor, aceste orbite sînt mai îndepărtate de nuclee în cazul bromului și iodului, lucru ce explică de ce aceștia sînt mai puțin activi ca oxigenul. În cazul clorului, lucrurile se complică puțin; acesta devine mai activ ca oxigenul la temperaturi ridicate.

Afinitatea față de oxigen este inversă aceleia față de hidrogen și crește de la fluor la iod. Fluorul nu dă compuși cu oxigenul, decît foarte greu; bromul și clorul dau compuși pe cale indirectă, mai stabili cu atît, cu cît este mai înalt gradul de oxidare, iar iodul dă compușii cei mai stabili. Acizii oxigenați sînt instabili, în stare perfect curată; unii dintre ei se descompun și în soluție apoasă.

Halogenii se combină cu majoritatea metaloizilor și semimetalelor. Combinațiile fluorului sînt gazoase, cele ale clorului, bromului, iodului sînt lichide sau solide ușor volatile. Aceste combinații se descompun, în general, cu apa.

Cu metalele formează săruri cu atît mai ușor, cu cît greutatea atomică a halogenului este mai mică. Numele de halogeni le vine tocmai din faptul că dau direct săruri, adică sînt generatori de săruri.

Căldura de formare a sărurilor, ca și a acizilor halogenați, scade de la fluor la iod.

Căldura de formare a combinațiilor Na Hal.

Halogenul	F	Cl	Br	I
Căldura de formare (Kcal/mol)	136	98	91	77

În natură, clorul este cel mai important și mai răspîndit. Toți halogenii nu se găsesc liberi în natură, ci sub formă de ioni, cînd sînt mai stabili.

Capitolul XIII

GRUPA SULFULUI

Această grupă de elemente formează grupa a VI-a principală a sistemului periodic. În ea se cuprind elementele: oxigen, sulf, selen, telur și poloniu. Aceste elemente se numesc calcogene, adică formătoare de minereuri, deoarece ele iau parte într-o măsură mare la formarea minereurilor naturale. Toate aceste elemente au 6 electroni pe orbita lor exterioară, ceea ce determină caracterul lor metaloidic preponderent, avînd valența maximă 2 la unirea cu electronii. Sînt metaloizi mai puțin activi decît halogenii cu care se găsesc

în același rînd orizontal, din tabloul lui Mendeleev, deoarece acestora le lipsește un singur electron pentru a ajunge la configurația stabilă. Din contră, valența pozitivă maximă este egală cu 6, electronii fiind cedați mai ușor decît sînt cedați de halogenii din aceeași perioadă.

Așa cum în grupa halogenilor, fluorul se îndepărta oarecum ca proprietăți de ceilalți halogeni, tot așa și capul grupei, oxigenul, se îndepărtează de restul elementelor și încă în măsură și mai mare. Acesta este încă un motiv pentru care oxigenul a fost studiat separat. Aici vom studia elementele: sulf, selen, telur și poloniu. Dintre acestea, cel mai important este sulful.

SULFUL S

Gr. atomică: $32,064 \pm 0,003$; număr de ordine = 16; valența 2, 4 și 6

Istoric. Găsindu-se liber în natură, sulful a fost cunoscut din antichitate și-i provine numele de la latinescul sulfur. A fost întrebuințat în epoca alchimistă atît ca element, cît și sub formă de combinații.

Starea naturală. Sulful se găsește în scoarța pămîntului în cantitate de cca. 0,06%, deci face parte dintre elementele foarte răspîndite. În natură se găsește atît liber, cît și combinat, în compoziția diferitelor minereuri. Liber se găsește de obicei în regiunile vulcanice din Sicilia, Japonia, America de Nord (Texas, Luisiana) și U.R.S.S., în R.S.S. Turkmenă (Guardac) și pe Volga mijlocie, în apropiere de Kuibișev.

Foarte răspîndit, sulful se găsește în combinațiile lui. În gazele vulcanilor apar hidrogenul sulfurat și bioxidul de sulf. Este posibil ca zăcămintele de sulf liber să se fi format în urma combinării acestor gaze. În unele ape minerale apar combinații ale sulfului. S-a stabilit că sub scoarța solidă a pămîntului se găsește o pătură groasă, ajungînd la 3 000 km adîncime, formată din oxizi și sulfuri care înconjură apoi simburile pămîntului, care e compus din fier și nichel în stare metalică. Aceste sulfuri străbat prin fisurile scoarței pămîntului și se depun în anumite locuri, formînd zăcămintele bogate, din care se exploatează prin minerit.

Sulfurile cele mai răspîndite sînt: pirita FeS_2 , calcopirita FeCuS_2 , galena PbS și blenda ZnS . Dintre acestea, pirita prezintă o importanță deosebit de mare pentru tehnologia sulfului, fiind întrebuințată la obținerea bioxidului de sulf și din acesta apoi toți compușii sulfului (acid sulfuric, sulfați, sulfiți etc.). Zăcămintele mari de pirită se găsesc și la noi în țară.

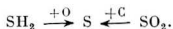
În natură întîlnim cantități însemnate de sulf sub formă de sulfați, ca de exemplu: sulfat de calciu sau gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, și anhidrit, CaSO_4 , sulfat de stronțiu sau celestină, SrSO_4 , sulfat de bariu sau baritină, BaSO_4 . Toți aceștia sînt greu solubili în apă.

Sulfații ușor solubili s-au adunat cu timpul în apa oceanelor în care găsim ionul SO_4^{--} . Prin evaporarea mărilor și depunerea sărurilor, sulfații

de magneziu și de potasiu s-au depus în partea superioară a zăcămintelor de sare sub formă de diverse minerale.

Din sol, sulful sub formă de sulfati este luat de plante și legat organic în substanțe albuminoide sau alte substanțe. Așa se explică de ce se găsește sulf în cărbunii de pământ. Din plante, sulful e luat de animale cărora le este indispensabil pentru construcția substanțelor proteice. Organismul animal conține cam 0,2% sulf. Mirosul urit al putrezirii cadavrelor sau ouălor stricate se datorește compușilor cu sulf, rezultați din descompunerea albuminelor.

Metode de preparare. Sulful elementar se obține fie prin extragerea sulfului liber natural, fie din compușii săi după schema:



Aproape întreaga producție mondială de sulf elementar se bazează pe extragerea din cel natural, procesul tehnologic constând din separarea sulfului de rocile cu care este amestecat: nisip, lut etc. Separarea se face prin topire, după diferite metode, dictate de felul zăcămintului.

1) În Sicilia se aplică de secole procedeul Calcheroni, care constă în a topi sulful din minereul de sulf cu conținut între 8—4%. Căldura necesară topirii era dată de o parte din sulful care ardea și care era pierdută. Acest procedeu se executa în cuptoare cu baza înclinată, în care se clădeau bucățile de minereu și apoi se dădea foc. Sulful topit curgea la baza cuptorului, de unde prin jgheaburi era condus la forme de lemn pentru a se solidifica. Randamentul maxim al unui astfel de cuptor era de 60—55%. S-au încercat îmbunătățiri ale acestui procedeu prin instalații continue (Forni, Gill), care dau randamentul pînă la 75%, însă folosesc tot o parte a sulfului drept combustibil. Aceasta pentru că în Sicilia e lipsă de combustibil. Chiar un procedeu prin topire cu vaporii de apă care dădea randamente de 90% n-a putut prinde acolo din același motiv. Pe de altă parte, împrăștierea în atmosferă a bioxidului de sulf, rezultat din arderea sulfului, este vătămătoare atât pentru lucrători, cît și pentru vegetația din regiune.

În plus, sulful obținut astfel trebuie încă purificat. Purificarea se face prin distilare. Sulful se fierbe în cazane de fontă și vaporii rezultați sînt lăsați să se răcească în camere de zid. La început se obține pulbere sau floare de sulf, iar pe măsură ce se încălzesc pereții camerei, sulful rămîne topit și se adună la baza camerei, de unde se scurge în forme de lemn, unde se solidifică și dă sulf în bastoane.

2) În alte regiuni se aplică procedeul Frash, din cauza conformației zăcămintului. Pe cîtă vreme în Sicilia zăcămintele sînt la suprafață (1—30 m), în aceste regiuni se găsesc la adîncimi de 200—300 m, sub un strat de nisip nămolos, în care nu se pot săpa galerii în care să se lucreze. În aceste terenuri sînt și degajări de hidrogen sulfurat care împiedică exploatarea prin minierit.

Procedeeul Frash constă în a introduce în zăcămint niște sonde speciale, formate din trei tuburi concentrice terminate cu un cap special, cum se vede din figura 108. Prin tubul exterior se introduc în zăcămint vapori de apă supraîncălziți (160—170°).

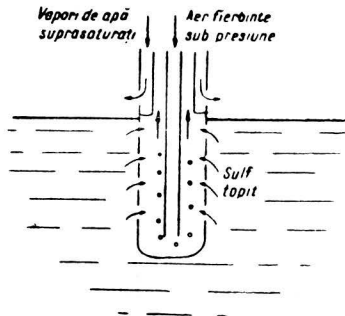
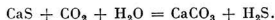


Fig. 108. Schema de extragere a sulfului după procedeeul Frash.

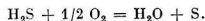
Aceștia topesc sulful care năvălește la capul sondei. Prin tubul central se introduce în zăcămint un curent de aer comprimat, cald, care antrenează sulful lichid și îl forțează să iasă în starea aceasta prin conducta mediană. Emulsia de sulf cu apă și aer se scurge în spații împrejmuite, unde sulful se solidifică formînd în scurt timp masive de sulf. Sulful obținut prin acest procedeu este curat (99,5%) și poate fi utilizat imediat fără o altă purificare. O astfel de sondă dă zilnic aproximativ 400—500 tone sulf.

3) Există și alte procedee de obținere a sulfului elementar.

Așa de exemplu se pleacă de la sulfura de calciu CaS , care este un produs secundar de la fabricarea sodei, după procedeeul Leblanc. Sulfura de calciu e descompusă de CO_2 , în prezență de apă, dînd H_2S :



Hidrogenul sulfurat este apoi ars incomplet în sobe speciale, în prezență de mase de contact (oxid de fier sau bauxită):



Sulful obținut este curat.

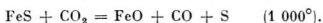
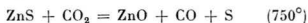
4) Uneori se poate pleca de la gips. Acesta se reduce cu cărbune, la CaS :



apoi se procedează ca mai sus.

5) Sulful se poate obține și prin purificarea gazului de iluminat sau a gazului de apă. Din gazul de iluminat se reține hidrogenul sulfurat, trecîndu-l peste oxid de fier, cînd se formează FeS și S sau pe cale umedă, trecînd gazul printr-o soluție de FeSO_4 , cu adaos de Na_2CO_3 . Din gazul de apă, hidrogenul sulfurat este oxidat de aer în prezența cărbunelui activ, iar sulful pus în libertate este extras cu polisulfură de amoniu.

6) Prin încălzirea sulfurilor de zinc sau fier într-un curent de CO_2 se obține de asemenea sulf:



Metoda are ca puncte slabe faptul că necesită temperaturi ridicate și că o parte din sulf se combină cu oxidul de carbon, formînd oxisulfura de carbon COS care este toxică.

Proprietăți fizice. Sulful se prezintă sub mai multe forme alotropice. La temperatura obișnuită este stabil sulful rombic, numit și sulf α . Se obține prin evaporarea unei soluții de sulf în sulfură de carbon.

Acesta are culoare galbenă, densitatea 2,06 și se topește la $112^\circ,5$. Conduce foarte slab căldura și electricitatea. Este insolubil în apă, se dizolvă însă puțin în benzen, alcool, eter, terebentină. Este foarte solubil în clorură de sulf (S_2Cl_2) și în sulfură de carbon. În tabela 19 se arată conținutul în sulf al unor soluții saturate în sulfură de carbon și benzen la diferite temperaturi (g sulf în 100 g soluție anhidră).

TABELA 19

Temperatura $^\circ\text{C}$	10	20	40	60	80	100
Solubilitatea în CS_2	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0
Solubilitatea în benzen	1,0	1,7	3,2	6,0	10,0	17,5

Sulful monoclinic, numit și sulf β , este a doua varietate de sulf cristalizat. Se obține prin cristalizarea topiturilor de sulf. Are densitatea 1,96 și se topește la $119^\circ,2$; este insolubil în apă, dar solubil în sulfură de carbon, din care însă recristalizează sub formă rombică. Sulful monoclinic nu este stabil la temperatura ordinară și cu timpul trece în sulf rombic. S-a determinat temperatura de trecere a sulfurului α în sulf β și s-a găsit a fi $95^\circ,6$. Sub această temperatură este stabil sulful rombic, iar peste ea este stabil sulful monoclinic. Trecerea aceasta nu se face brusc, ci este condiționată de temperatură.

Sub $95^\circ,6$ sulful rombic are tensiunea de vapori și energia cea mai mică, deci este forma stabilă.

Între 95°C și $119^\circ,2$, sulful monoclinic este acela care are tensiunea de vapori mai mică, deci este forma mai stabilă în acest interval (fig. 109).

Forme cristalizate diferite ale aceluiași element, stabile în anumite intervale de temperatură și care se pot transforma una în cealaltă, se numesc

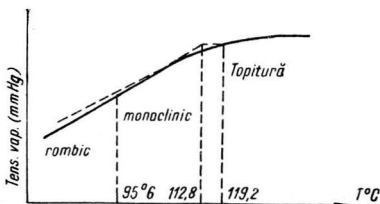


Fig. 109. Tensiunea de vapori a sulfurului în funcție de temperatură.

forme enantiomorfe. Deci, cînd se răcește încet o topitură de sulf, se cristalizează din ea sulf monoclinic în ace lungi transparente, aproape incolore. Sub temperatura de $95,6$ aceste ace devin opace; deși, forma exterioră este de sulf monoclinic, în interiorul cristalelor acestora sulful are o rețea rombică. Această proprietate a unei substanțe de a avea o rețea cristalină diferită de cea arătată la exterior se numește *pseudomorfism*. Nici cristalele de sulf rombic nu se transformă imediat în sulf monoclinic, cînd sînt încălzite peste $95,6$. Aceasta explică diferențele ce există între punctele de topire ale celor două forme.

Există încă o modificare monoclinică, care nu se deosebește de cea obișnuită, decît prin raportul axelor. Se obține prin răcirea bruscă a unei soluții de sulf în alcool, benzen sau ulei de terebentină. Se obține aceeași formă de foițe alb-gălbui, sidefoase și prin separarea prin ședere la aer a soluțiilor de polisulfură de amoniu. Forma aceasta este instabilă, probabil, la toate temperaturile. Felul în care se formează, corespunde legii lui Ostwald, conform căreia substanța, care poate exista în mai multe forme, se formează la început în forma cea mai labilă, care apoi de la sine sau sub influența unei cauze exterioare, trece în modificatia stabilă.

Sulful încălzit puțin deasupra temperaturii sale de topire dă un lichid galben și fluid. Încălzit peste 160° , viscozitatea crește și culoarea se închide. Peste 200° este de culoare brun închisă, aproape neagră și abia mai curge. Peste această temperatură, viscozitatea descrește, încît pe la 400° topitura devine din nou mobilă. Culoarea se menține închisă. Pe la $444,6$ sulful fierbe dînd vapori galben-portocalii. Prin răcire încetă se trece prin aceleași forme în sens invers. Sulful solid răcit pe la -80° este aproape incolor.

Sulful topit pe la $250-300^\circ$, dacă se răcește brusc, turnîndu-l în apă rece, se obține o masă plastică, transparentă, de culoare galben-brună, numit sulf moale sau sulf plastic (S_γ). Acesta se întinde ca și cauciucul.

Sulful plastic se dizolvă în parte, în sulfură de carbon ca S_λ . Modificatia insolubilă S_μ este dependentă de temperatura la care a fost încălzit sulful înainte de a se răci ($3,6\%$ la 120° , 11% la 160° , 40% la $444,6$).

Sulful S_λ are o culoare galben-deschisă, iar S_μ brună. Sulful plastic, fiind o topitură subrăcită, cele două modificatii trebuiau să existe în prealabil în topitura de sulf, în care ele sînt în echilibru $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$, echilibru ce se stabilește foarte greu în absența catalizatorilor. Amoniacul constituie un catalizator pozitiv de transformare $S_\mu \rightarrow S_\lambda$, iar bioxidul de sulf, acidul sulfuric, urmele de iod întîrzie acest proces, sînt deci catalizatori negativi. Aceste două modificatii ale sulfului explică schimbările de culoare ce au loc la încălzirea lui. Peste punctul de topire pînă la 160° , topitura constă din S_λ galben, mai puțin viscos. Cu ridicarea temperaturii, viscozitatea crește, ceea ce denotă că forma S_μ e mai vîscoasă decît S_λ . Viscozitatea modificatiei S_μ însă scade cu creșterea temperaturii, încît avem inițial o mărire a viscozității prin creșterea concentrației S_μ în topitură, iar apoi cînd temperatura depășește o limită rezultă din nou o scădere a viscozității.

Sulful amorf, tratat în anumite condiții cu substanțe organice care conțin mult carbon, rămîne vreme îndelungată plastic și elastic ca și cauciucul.

Acești produși care conțin peste 80% S sînt utilizați datorită rezistenței lor la acțiunea benzinei, uleiurilor, benzenului.

Sulfurul amorf dă o varietate de „sulf alb”, care se prezintă ca o pulbere galben deschisă și care se formează cînd se tratează floarea de sulf cu sulfură de carbon, sau prin expunerea la lumina solară a unei soluții de sulf în sulfură de carbon. Cînd sulfurul se pune în libertate în prezență de apă, se separă sulfurul coloidal, fin divizat, care rămîne în soluție. La descompunerea polisulfurilor cu acid clorhidric diluat ia naștere „laptele de sulf”, lichid alb, solubil în sulfură de carbon. Filtratul este o emulsie tulbure de sulf.

Prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat, printr-o soluție apoasă de bioxid de sulf, ia naștere de asemenea sulf coloidal. Se mai obține și prin tratarea unei soluții de tiosulfat de sodiu cu acid sulfuric, în condiții determinate. Sulfurul poate fi precipitat din soluția limpede prin adăugare de electroliți (clorură de sodiu) și centrifugare.

Evaporînd lichidul lăptos de sulf, se obține o masă plastică, asemănătoare cauciucului, în parte solubilă în apă.

Soluțiile coloide de sulf, așa cum s-au obținut mai sus, precipită prin adăugarea unui electrolit, iar apoi cu apa trec din nou în soluție, deci sînt coloizi reversibili. Dacă aceste soluții sînt lăsate să stea timp îndelungat, din ele precipită sulfurul rhombic, care apoi cu apa nu mai trece în soluție.

Prin turnarea în apă a unei soluții alcoolice de sulf se obțin de asemenea soluții coloide, din care însă precipită prin adăugare de acizi un sulf ce nu mai poate fi trecut în soluție. Acești coloizi se numesc ireversibili și după unii, ar conține forma S_λ , fin dispersată.

Sulfurul are încă două varietăți, mai puțin importante S_π și S_p . Forma S_π a fost obținută prin încălzirea sulfurului în S_2Cl_2 la $170-180^\circ$ și apoi răcind brusc, la -80° , produsul obținut și dizolvat în CS_2 . La această temperatură se depune S_λ , iar din soluția rămasă, prin evaporare în vid (la -80°) se separă S_π . Această varietate dizolvată în toluen sau sulfură de carbon are o culoare galbenă închisă.

Forma S_p se obține tratînd o soluție de tiosulfat de sodiu cu acid clorhidric concentrat și răcit la 0° și amestecînd totul cu toluen. După un timp se separă cristale galbene portocalii, de formă și solubilitate caracteristică. Soluțiile sînt colorate tot în galben, dar nu atît de intens ca cele care conțin modificarea S_π .

Formele alotropice care le prezintă sulfurul sînt determinate de schimbările alotropice ale moleculei de sulf. Determinările de greutate moleculară ale sulfurului dizolvat în sulfură de carbon și alți solvenți, ca și determinările de structură cu ajutorul razelor X ale cristalelor de sulf, arată că sulfurul atît în cristale, cît și dizolvat, are molecula compusă din opt atomi, adică S_8 .

Construcția acestei molecule este actualmente stabilită și corespunde unei așezări a atomilor în inele închise în care atomii sînt așezați pe două planuri diferite, cum se vede din figura 110.

În topitura sulfurului, unde predomină S_α , avem moleculele S_8 , însă peste 160° apar și moleculele de S_6 , iar în vaporii de sulf avem un amestec în echilibru de S_8 , S_6 , S_4 și S_2 toate deplasîndu-se cu atît mai mult spre dreapta (S_2), cu cît temperatura vaporilor e mai mare. Pe la 900° , vaporii de sulf

sînt practic constituiți din molecule S_2 . Peste 1500° , aceste molecule încep să se desfacă în atomi individuali de sulf.

În sulful plastic sau moale se pare că avem o asociație macromoleculară a S_4 cînd se obține S_7 . Aceste macromolecule rezultă prin unirea moleculelor deschise de S_4 , în lanțuri aranjate în zigzag și care în stare întinsă prezintă spectre de fibre. Această aranjare se poate vedea în figura 110, b.

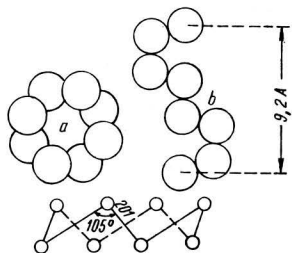
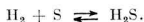


Fig. 110. Așezarea atomilor în molecula diferitelor varietăți de sulf.

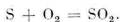
tele se face mai ales la cald. La rece se combină cu halogenii afară de iod cu care se combină la cald.

Cu hidrogenul se combină dînd hidrogen sulfurat:



Echilibrul acestei reacții se deplasează spre dreapta pînă pe la 400° , apoi peste această temperatură în sens invers, deoarece începe disocierea moleculelor de H_2S .

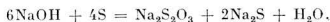
Sulful încălzit în aer se aprinde pe la 250° , arzînd cu flacără albastră, și cu formare de bioxid de sulf:



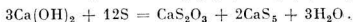
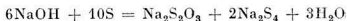
Fierul, zincul, arsenul, stibiul, pulverizate și amestecate cu sulf, se unesc prin încălzirea amestecului într-un singur punct, deoarece căldura degajată în reacție este suficient de mare pentru a duce reacția mai departe.

Cuprul, argintul, mercurul reacționează cu sulful, chiar la temperatura ordinară.

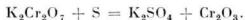
Sulful reacționează cu hidroxizii dînd sulfuri și tiosulfăți:



Cînd există un exces de sulf, se formează polisulfuri și tiosulfăți:



Sulfurul prezintă proprietăți reducătoare. Astfel, acidul sulfuric e redus la SO_2 , bicromatul la Cr_2O_3 :



Azotații sînt și ei reduși. În pulberea neagră (de vînătoare) avem un amestec de sulf, cărbune și azotat de potasiu, care prin ardere dă oxid de carbon, azot și sulfat de potasiu.

În combinațiile sale, sulfurul este bivalent, tetravalent și hexavalent.

Întrebuintări. O bună parte e folosit în agricultură, la combaterea paraziților (în special contra criptogamelor, ca de exemplu *Oidium* la vița-de-vie). În medicină e utilizat la prepararea alifiilor pentru tratarea unor boli de piele sau în cazuri de tulburări cronice de digestie și nutriție.

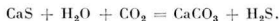
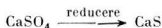
În industria chimică e folosit uneori pentru fabricarea acidului sulfuric, la prepararea tiosulfatilor, sulfiților, a sulfurii de carbon, clorurii de sulf. Mari cantități sînt folosite la vulcanizarea cauciucului, fabricarea ebonitului, la fabricarea coloranților de sulf, a chibriturilor, pulberea neagră și artificii.

COMBINAȚIILE SULFULUI CU HIDROGENUL

Sulfurul formează cu hidrogenul mai multe combinații: H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , H_2S_5 . Cea mai stabilă și mai importantă este hidrogenul sulfurat, H_2S . Acesta este un gaz incolor, ceilalți compuși sînt lichizi, de culoare galbenă.

Hidrogenul sulfurat. Cunoscut din antichitate, Berthollet i-a stabilit, în 1795, compoziția.

Stare naturală. Hidrogenul sulfurat se găsește în natură în gazele ce se degajă din scoarța pămîntului (fumerole), în unele ape minerale sulfuroase. În aceste degajări provine, probabil, din sulfura de calciu (care s-a format prin reducerea sulfatului de calciu), sub acțiunea CO_2 și a apei:



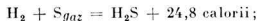
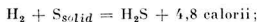
Asemenea reduceri de sulfati în sulfuri au loc și sub acțiunea bacteriană în adîncul mărilor, ca de exemplu, în Marea Neagră.

Se formează hidrogen sulfurat și prin putrezirea resturilor vegetale sau animale, sub acțiunea microorganismelor.

Mirosul ouălor stricate se datorește în parte hidrogenului sulfurat.

Prepararea. Hidrogenul sulfurat se poate obține prin unirea directă a elementelor, trecînd un curent de hidrogen peste sulf topit pe la 400° sau mai bine un amestec de vapori de sulf și hidrogen peste mase poroase, la o temperatură de 600° . Metoda nu este totuși preparativă, din cauza vitezei mici de reacție și pentru faptul că există alte metode mult mai comode.

Sulful se combină atît de greu cu hidrogenul, spre deosebire de oxigen care la aceeași temperatură se combină cu explozie, datorită căldurilor de formare diferite a hidrogenului sulfurat și a apei:



Se vede că la temperatura ordinară, combinarea sulfului cu hidrogenul este foarte înceată. Viteza de reacție se poate mări prin trecerea vaporilor de sulf și a hidrogenului peste substanțe poroase (piatră ponce).

O metodă comodă constă în a încălzi sulf cu compuși organici care conțin mult hidrogen, de exemplu: parafină, vaselină, colofoniu etc. Reacția înce-tează la răcirea amestecului și poate fi reluată la încălzire.

În mod obișnuit însă hidrogenul sulfurat se prepară prin tratarea sulfurii de fier cu acid clorhidric, în aparatul Kipp:



Pentru acest scop se întrebuițează sulfură de fier, obținută prin arderea amestecului de fier cu sulf și nu sulfura naturală (pirita, FeS_2), care nu e atacată de acidul clorhidric. Această sulfură de fier artificială conține însă mici cantități de fier necombinat, care cu acidul clorhidric vor da hidrogen, care impurifică hidrogenul sulfurat. Nu se poate utiliza acidul sulfuric în locul acidului clorhidric, deoarece hidrogenul sulfurat reduce acidul sulfuric și astfel gazul este amestecat cu bioxid de sulf. Pentru a reține urmele de acid, antrenate de hidrogenul sulfurat, acesta se trece printr-un vasspălător cu apă.

Purificarea de hidrogen se face lichifiind amestecul de gaze cu zăpadă de anhidridă carbonică și distilindu-l fracționat.

Hidrogen sulfurat, fără hidrogen, se poate obține prin tratarea sulfurii de stibiu cu acid clorhidric:



Pentru a obține hidrogen sulfurat pur, se tratează sulfura de calciu sau de bariu cu acid clorhidric:



Hidrogen sulfurat complet pur se obține trecînd vaporii de sulf și hidrogen (chimic pure) printr-un tub de sticlă, la 600° (tubul fiind o parte a unei instalații speciale).

Tehnic, poate fi obținut hidrogenul sulfurat ca produs secundar la distilarea cărbunilor de pămînt. Hidrogenul sulfurat degajat o dată cu gazele de la distilare se reține peste mase absorbante, care îl cedează apoi la o simplă încălzire sau în alte moduri.

Proprietăți fizice. Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, cu miros caracteristic de ouă clocite. Se pot identifica după miros cantități mici, chiar o

parte de H_2S la 100 000 părți aer. La o concentrație de 1 p H_2S la 200 p aer, hidrogenul sulfurat provoacă o otrăvire puternică al cărei prim simptom este pierderea mirosului. Provoacă dureri de cap, grețuri, uneori chiar moartea, prin paralizia nervilor respiratori. Ca antidot, în cazuri de otrăviri cu H_2S , se recomandă, în primul rând, scoaterea la aer curat, respirație artificială sau inhalatii cu oxigen.

Intoxicațiile cronice cu mici cantități de H_2S provoacă o înrăutățire a stării generale, slăbiciune, dureri de cap etc. (distruge hemoglobina din sânge și acționează asupra nervului respirator).

Hidrogenul sulfurat este mai greu decât aerul: $d = 1,19$. Se poate lichiefia ușor, prin comprimare. Fierbe la -61° . În stare lichidă dizolvă multe combinații organice. Are o constantă dielectrică mică (9) și ca solvent seamănă mai mult cu substanțele organice decât cu apa. Punctul de fierbere scăzut (în comparație cu al apei) se datorește faptului că moleculele hidrogenului sulfurat sînt neasociate.

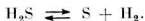
Prin răcire și mai puternică, hidrogenul sulfurat se solidifică la -86° . Cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate.

Molecula H_2S este unghiulară ca și a apei, avînd unghiul $\alpha = 92^\circ$, cum rezultă din spectrul de absorbție în infraroșu.

Hidrogenul sulfurat se dizolvă în apă, cam 3 volume de gaz într-un volum de apă la 20° , dînd ceea ce se numește apa de hidrogen sulfurat.

1 l apă dizolvă la 0° 4,65 l H_2S , la 10° 3,44 l H_2S , iar la 20° 2,61 l H_2S . Și mai solubil este hidrogenul sulfurat în alcool, astfel la 10° un litru alcool dizolvă 11,8 l H_2S . Prin încălzire la fierbere a unei astfel de soluții, tot gazul poate fi scos din soluție. Prin răcirea soluției în apă se separă un hidrat: $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Proprietăți chimice. Hidrogenul sulfurat se descompune chiar la temperaturi puțin ridicate:



Din figura 111 se vede că la 1200° 40% este disociat, pe cîtă vreme apa era disociată în aceeași proporție abia la $3000-3500^\circ$. Astfel, dacă se încălzește un tub de sticlă într-un punct, și prin el trece H_2S , atunci se observă după punctul respectiv o separare de sulf. Mica stabilitate a H_2S explică rolul său reducător și sulfurant.

Hidrogenul sulfurat aprins în aer arde cu flacără albăstruie, rezultînd apă și bioxid de sulf:



Dacă arderea se produce în cantitate insuficientă de oxigen, atunci oxigenul se va combina cu elementul pentru care are afinitate mai mare

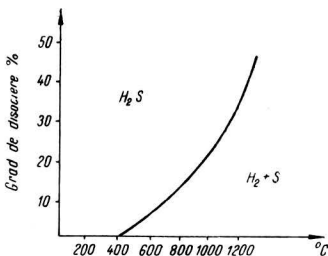
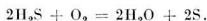


Fig. 111. Disocierea termică a hidrogenului sulfurat.

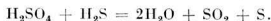
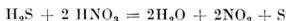
(adică cu hidrogenul), dînd apă, iar sulful rămîne necombinat, conform ecuației:



Acest lucru se realizează ușor turtind flacăra pe apă rece. Pe suprafața apei se formează o peliculă fină de sulf elementar.

Oxidarea hidrogenului sulfurat după această de-a doua reacție se produce foarte ușor, atunci cînd hidrogenul sulfurat se găsește în soluția apoasă. Prin simpla ședere la aer și expunere la lumină, chiar la temperatura ordinară, soluțiile de hidrogen sulfurat separă sulf sub formă de suspensii sau de sulf coloidal. De aceea, apa de hidrogen sulfurat se păstrează în sticle pline și ferite de lumină. La fel se explică tulburarea apelor minerale sulfuroase la aer, cu separare de sulf coloidal.

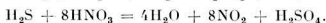
Deoarece ionul S^{--} cedează ușor sarcinile sale, hidrogenul sulfurat, atît gazos cît și în soluție, este un reducător puternic. De aceea, toți oxidanții: halogenii, acidul azotic, permanganatul de potasiu și chiar acidul sulfuric pun sulful în libertate din soluții apoase de hidrogen sulfurat sau sulfuri. De exemplu:



De aceea, H_2S nu poate fi uscat peste acid sulfuric concentrat.

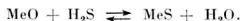
Un curent de hidrogen sulfurat, trecut peste bioxid de plumb, se aprinde la suprafața de contact a substanței oxidante.

Oxidantii îl pot oxida pînă la acid sulfuric, nu numai pînă la sulf:



Hidrogenul sulfurat gazos acționează asupra metalelor, și anume: cuprul, plumbul, zincul, staniul și fierul sînt atacate, chiar la temperatura ordinară. În prezența de apă, argintul e atacat și el, iar uscat numai la 500° . Nu sînt atacate aurul și platina.

Cu oxizii metalelor dă sulfurile respective, de obicei cristalizate, după o reacție reversibilă:



Soluțiile apoase de hidrogen sulfurat au caracterul unui acid bibazic foarte slab, disociindu-se succesiv astfel:



Constanta de disociere pentru treapta întîi este $K_1 = 9 \times 10^{-8}$ și pentru treapta a doua $K_2 = 4 \times 10^{-13}$, adică hidrogenul sulfurat este ceva mai slab

ca acidul carbonic. De aceea acest acid deplasează parțial hidrogenul sulfurat din sulfuri.

Ca acid bibazic, hidrogenul sulfurat, care se mai numește acid sulfhidric, dă două serii de săruri: sulfuri acide sau hidrosulfuri de forma Me^1HS și sulfuri neutre sau simplu sulfuri de forma Me_2S .

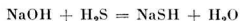
Sulfurile se obțin prin una din metodele de mai jos:

- 1) prin combinarea directă a sulfului cu metalul;
- 2) sulfurile alcaline și alcalino-pămîntoase se obțin prin reducerea sulfatilor cu cărbune, de exemplu:



- 3) prin reacția dintre H_2S introdus în soluțiile de hidroxizi.

Exemplu:



Pentru a obține sulfura neutră se adaugă soluției de sulfură acidă încă un mol de bază:



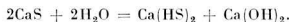
- 4) sulfurile greu solubile ale metalelor grele se obțin prin tratarea sărurilor acestor metale, dizolvate în apă, cu H_2S sau soluții de sulfuri solubile, ca de exemplu, sulfura de amoniu.

Toate sulfurile acide sînt solubile în apă. Dintre sulfurile neutre, sînt solubile în apă numai cele alcaline, avînd loc totodată și o puternică hidroliză a lor, fiind săruri ale unui acid slab cu o bază tare.



De aceea soluțiile acestor sulfuri sînt puternic bazice.

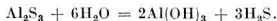
Sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase hidrolizează și ele în soluție apoasă:



Prin fierberea soluției:

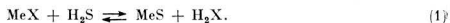


Și mai ușor hidrolizează sulfurile de aluminiu și crom, care nici nu pot exista în soluție apoasă, ci se descompun imediat dînd hidroxizii respectivi $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Sulfurile celorlalte metale sînt atît de puțin solubile în apă, încît hidroliza nu se mai poate produce. Cele mai multe din aceste sulfuri sînt colorate în timp ce sulfurile alcaline și alcalino-pămîntoase sînt incolore.

Are loc o reacție care de obicei este reversibilă:



Ca sulfura respectivă să precipite este necesar să se depășească valoarea produsului de solubilitate, exprimat prin relația

$$\frac{[\text{Me}^{++}] [\text{S}^{--}]}{[\text{MeS}]} = K = P.$$

Deoarece concentrația ionilor metalici este dată $[\text{Me}^{++}]$ trebuie să se ajungă la o valoare suficientă a $[\text{S}^{--}]$ pentru ca să aibă loc precipitarea. Se poate mări concentrația ionilor de sulf fie prin adăugarea sării unui acid slab care să micșoreze acțiunea acidului presupus tare, rezultat din reacția (1), fie înlocuind hidrogenul sulfurat cu sulfura de sodiu, fie întrebuintînd hidrogen sulfurat sub presiune. Unele sulfuri nu sînt descompuse nici chiar de acizi puternici, acestea au produs de solubilitate atît de mic încît el este atins și în soluții puternice acide.

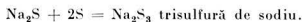
Proprietățile sulfurilor metalelor grele de a se dizolva greu sînt utilizate în chimia analitică. După mărimea produsului de solubilitate, unele metale precipită cu H_2S în mediu acid (exemplu: Cu^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} etc.), altele precipită în mediul amoniacal cu ionul S^{--} (exemplu: Fe^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} etc.).

De aceea prin acțiunea H_2S asupra unei soluții conținînd un amestec de cationi, mai întîi în mediu acid, apoi în mediu neutru sau amoniacal se separă una de cealaltă, grupele de cationi arătate mai sus, și apoi se continuă analiza pentru fiecare grupă în parte.

Majoritatea sulfurilor sînt foarte stabile la încălzire, prin prăjire însă în aer ele trec în oxid. De exemplu:



Polisulfuri. Prin introducerea de sulf fin divizat în soluții concentrate de sulfuri alcaline, acesta se dizolvă și se obțin polisulfuri:



Se obține un amestec de polisulfuri pînă la Na_2S_7 .

În mod analog se obține și polisulfura de calciu.

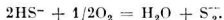
Pe măsură ce crește conținutul în sulf, culoarea se schimbă și trece de la galben la roșu.

Unele polisulfuri cristalizează bine, deseori cu apă de cristalizare. În stare solidă sînt higroscopice și se oxidează în aer umed.

Polisulfurile se mai obțin prin topirea hidroxizilor alcalini cu sulf sau dizolvarea acestuia în soluții de carbonați sau hidroxizi în care caz se formează și sulfat sau tiosulfat:



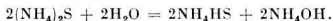
Se mai formează și prin oxidarea la aer a soluțiilor de sulfuri, când are loc de fapt o oxidare a ionilor HS^- :



Se cunosc și polisulfurile metalelor alcalino-pămîntoase, cele mai instabile fiind acelea care conțin patru atomi de sulf în moleculă.

Un amestec de polisulfuri este utilizat în industria pielăriei pentru îndepărtarea părului de pe piei. Un astfel de amestec se obține prin topirea carbonatului de sodiu cu sulf. Masa cafenie obținută conține în afară de polisulfuri de sodiu și tiosulfat de sodiu. Soluția acestui amestec are o puternică reacție alcalină, iar prin păstrare mai îndelungată se descompune cu eliminare de hidrogen sulfurat.

Dacă se saturează o soluție de amoniac în apă cu H_2S rezultă sulhidrat de amoniu. Sulfura neutră de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nu poate exista în soluție apoasă din cauza hidrolizei (acid slab cu baza slabă):



Prin adăugarea unui mol de hidroxid de amoniu se obține așa-zisa sulfură de amoniu incoloră care are întrebuințare în laboratorul de chimie analitică. Prin ședere în aer aceasta se oxidează dînd mai întîi disulfura:

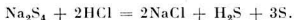


La același rezultat se ajunge și prin dizolvarea de sulf în soluție de sulfură de amoniu. Se obțin și aici, ca și în cazul celorlalte sulfuri alcaline, polisulfuri de culoare galbenă și roșie. Cu amoniul se ajunge pînă la polisulfuri de forma $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$ de culoare roșie.

Polisulfurile sînt mai puțin hidrolizate decît sulfurile, fapt ce explică stabilitatea mai mare a polisulfurilor de amoniu, decît o sulfură simplă.

Polisulfurile inferioare pînă la tetrasulfură sînt mai stabile. Cele superioare cedează ușor sulfurul, unele chiar prin simplă dizolvare în sulfură de carbon.

Prin acidularea soluțiilor de polisulfuri ele se descompun cu formare de sulf:



Totuși polisulfurile pot fi considerate ca săruri ale unor acizi slabi homologi superiori ai hidrogenului sulfurat, și anume, acizi polisulfhidrici de tipul H_2S_n , în care $n = 2, 3, \dots$

Realmente dacă se toarnă treptat și în mici cantități o soluție concentrată de polisulfură într-un exces de acid clorhidric concentrat (și nu invers), bine răcit, se depune pe fundul vasului un ulei galben greu, reprezentînd un amestec de acizi polisulfhidrici, avînd formula generală H_2S_n . Din acest ulei au fost izolați: H_2S_2 , H_2S_3 și H_2S_5 . Toți se descompun ușor în H_2S și în S, în special în prezența urmelor de alcalii, sub acțiunea apei, luminii, la încălzire.

Compusul H_2S_2 este un lichid galben, care are densitatea de 1,376 și fierbe la $+75^\circ$, iar compusul H_2S_3 este tot un lichid de o culoare galbenă deschis, cu densitatea de 1,496 și punct de topire de -53° .

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE SULFULUI

Sulful formează combinații oxigenate în care are valența 2, 4 și 6. Cele mai stabile sînt combinațiile hexavalente.

Dăm mai jos tabela 20 a principalilor oxizi și acizi oxigenați ai sulfului.

TABELA 20

Oxizi	Acizi
SO monoxidul de sulf	H_2SO_2 acid sulfoxilic (ipotetic)
SO ₂ bioxidul de sulf	H_2SO_3 acid sulfuros
SO ₃ trioxid de sulf	H_2SO_4 acid sulfuric
S ₂ O ₇ heptoxidul de sulf	$H_2S_2O_7$ acid piro-sulfuric
SO ₄ tetroxidul de sulf	H_2SO_5 acid monopersulfuric
S ₂ O ₃ sesquioxidul de sulf	$H_2S_2O_8$ acid persulfuric
	$H_2S_2O_3$ acid tiosulfuric
	$H_2S_2O_4$ acid ditionos (hidrosulfuros)
	$H_2S_2O_6$ acid ditionic
	$H_2S_nO_6$ acizi politionici ($n = 3 \dots 6$)

Dintre acizii sulfului, numai acidul sulfuric și acizii persulfurici au fost izolați în stare pură. Ceilalți se cunosc numai în soluții apoase, în care sînt mai mult sau mai puțin stabili. Unii se cunosc sub formă de săruri.

Monoxidul de sulf și acidul sulfoxilic. Monoxidul de sulf se obține prin acțiunea descărcărilor electrice lente asupra unui amestec de SO₂ și vapori de sulf, la presiune scăzută (10 mm).

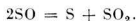
Se formează un gaz incolor care, trecut printr-un vas în formă de U și răcit cu aer lichid, separă un produs de condensare, roșu-portocaliu (polimer al monoxidului). Încălzit peste -80° , culoarea se deschide, dar are loc și o descompunere nu însă în SO, ci în SO₂ și S. Gazul se pare a fi un dimer S₂O₂, în urma stabilirii raportului dintre SO₂ și S de 1 : 1.

Monoxidul de sulf se mai obține și prin arderea sulfului la 250° — 300° , în aer, sub presiune redusă, în concentrație de aproximativ 40%.

Se obține și din clorură de tionil SOCl₂ prin încălzire la 900° sau prin încălzirea bromurii de tionil la 500° , sau prin reacția acestora cu clorură stanoasă, staniu, sodiu, argint, stibiu, care leagă halogenii.

Monoxidul obținut prin orice metodă poate fi recunoscut prin spectrul său de absorbție în ultraviolet (2488—3396 Å). Benzile sale caracteristice se cunosc și cînd se fotografiază spectrul de absorbție al gazului, rezultat prin acțiunea descărcărilor electrice asupra amestecului de sulf și bioxid de sulf.

Cînd este păstrat în vase de sticlă uscate se descompune foarte lent; încălzit la 100° , descompunerea este rapidă:

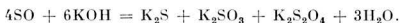


La temperatura obișnuită nu reacționează cu oxigenul din aer. În amestec cu oxigenul însă și cînd este străbătut de o scînteie electrică dă naștere la bioxid de sulf. Apa îl descompune la 0° cu formare de hidrogen sulfurat și acid sulfuros:



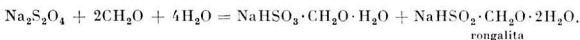
De fapt se separă sulf și se formează acizi politionici.

Prin reacția cu hidroxizii rezultă sulfură, sulfid și ditionit, ceea ce denotă că monoxidul de sulf nu este anhidrida acidului sulfoxilic sau tiosulfuric:



Reacționează cu metalele dînd sulfuri, iar cu clorul sau bromul dă clorura, respectiv bromura de tionil.

De la monoxidul de sulf derivă, în mod teoretic, acidul sulfoxilic H_2SO_2 (sau cu formularea dublă $\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_4$), necunoscut. Totuși se cunosc diverși derivați de la el, în special organici. Unul dintre acești derivați este cunoscut sub numele de rongalit și are mari întrebuințări în vopsitorie ca reducător puternic în locul ditionitului de sodiu, care este mai instabil. Rongalita se obține prin acțiunea formalhidei asupra ditionitului de sodiu:



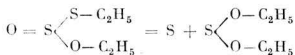
Este o substanță albă, cristalină, solubilă în apă și stabilă.

În condiții speciale, s-a preparat și sarea de cobalt, $\text{CoSO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. S-a acidulat o soluție apoasă amoniacală de CoCl_2 și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, cînd are loc o descompunere hidrolitică a ditionitului, ca și în cazul rongalitei:



Ionii de sulfoxilat instabili reacționează cu ionii de cobalt, dînd un precipitat brun închis.

S-a reușit și prepararea sulfoxilatului de etil, prin descompunerea catalitică a tiosulfatului de etil:



Acest lichid cu miros înțepător, incolor și care arde poate fi considerat ca esterul etilic al acidului sulfoxilic.

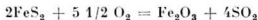
Bioxidul de sulf. Preparare. Cunoscut din antichitate, i s-a determinat compoziția de Lavoisier.

Bioxidul de sulf se găsește în natură în gazele vulcanice. Se poate obține pe variate căi:

1) prin arderea sulfurului în aer sau în oxigen

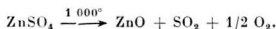


2) în industrie se obține SO_2 prin prăjirea în aer a sulfurilor naturale, cum este pirita sau blenda:



Arderea piritei se face cam la 400° , când căldura degajată e suficientă pentru întreținerea arderii.

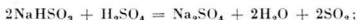
În schimb, în cazul blendei, temperatura trebuie să se urce peste $1\,000^\circ$, altfel blenda se oxidează și dă sulfat de zinc, ZnSO_4 :



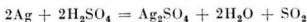
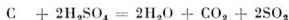
Dacă s-ar consuma tot oxigenul din aer, 21% vol, ar trebui să rezulte 21% SO_2 . Practic se obține un amestec cu 6—7% SO_2 , deci reacționează numai circa o treime din oxigen.

Prăjirea piritelor este importantă nu numai pentru obținerea bioxidului de sulf întrebuințat în industria acidului sulfuric, ci și pentru obținerea oxizilor metalici din sulfuri, oxizi care pot fi apoi ușor reduși pentru obținerea metalelor însoțitoare;

3) în laborator se prepară ușor bioxidul de sulf, picurînd acid sulfuric concentrat într-o soluție concentrată de sulfit acid de sodiu (40—50%):



4) se mai poate prepara bioxidul de sulf în laborator prin reducerea acidului sulfuric cu cupru, mercur, argint, sulf sau cărbune. De exemplu:



Proprietățile fizice și chimice. Bioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înecăcios, caracteristic. Se licheface ușor prin simplă comprimare la presiunea de trei atmosfere sau prin răcire la -10°C . Deoarece are o căldură de evaporare mare, prin evaporarea lui produce o scădere de temperatură

puternică, care poate ajunge pînă la -50° . De aceea, bioxidul de sulf lichid este folosit ca lichid de răcire în răcitoarele electrice.

Bioxidul de sulf lichid are o constantă dielectrică mică; de aceea electroliții dizolvați în el (cloruri, ioduri etc.) conduc curentul electric mai rău decît în soluții apoase.

Deoarece unele combinații organice conduc totuși curentul electric, rezultă că substanțele dizolvate în bioxid de sulf sînt disociate ca și acizii, bazele și sărurile în apă. Bioxidul de sulf are un moment de dipol mare $1,66 \cdot 10^{-18}$ ca și apa, iar din studiul spectrului de absorbție în infraroșu reiese că molecula lui are o structură unghiulară:



Dizolvă de asemenea o serie de substanțe organice; în special se dizolvă bine în el hidrocarburile nesaturate și aromatice, pe cînd cele parafinice (saturate) nu se dizolvă aproape de loc. Această proprietate de dizolvare selectivă e folosită la rafinarea produselor petroliere (procedeul Edeleanu).

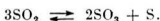
Bioxidul de sulf este ușor solubil în apă. La 0° , un volum de apă dizolvă 79 vol. de SO_2 , iar la 20° , dizolvă 40 volume. Prin răcirea soluțiilor saturate se separă un hidrat de forma: $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cristale incolor.

Solubilitatea mare a SO_2 în apă se explică prin faptul că are loc o reacție între apă și SO_2 , cu formare de acid sulfuros:



Prin fierberea unei soluții de SO_2 în apă se elimină complet SO_2 .

La temperaturi ridicate are loc o descompunere a bioxidului de sulf în sulf și oxigen; acesta oxidează parțial bioxidul la trioxid de sulf:



Disocierea fiind endotermă este mult favorizată cu ridicarea temperaturii.

Bioxidul de sulf se descompune și la temperatura ordinară, în prezență de catalizatori sau sub acțiunea descărcărilor electrice.

Bioxidul de sulf poate fi oxidat ușor, trecînd în combinații ale sulfului hexavalent. Cu oxigen, în prezență de catalizatori, el trece în trioxid de sulf. Drept catalizatori pot fi folosiți: buretele de platină, oxid de fier, oxid de vanadiu etc.:



La fel, acidul azotic îl oxidează la acid sulfuric:



sau cu un exces de SO_2 :



Dar oxidabilitatea SO_2 se manifestă și mai bine în soluții apoase cînd de fapt avem reacții ale acidului sulfuros (vezi mai departe). Din cauza acestor comportări SO_2 este deci un reducător puternic. Pe acțiunea reducătoare a SO_2 se bazează și proprietățile sale de decolorant și dezinfectant. Se ia oxigenul de la substanțe organice distrugînd în acest fel moleculele colorate sau agenții patogeni din țesuturi. În unele cazuri însă decolorarea se poate datora și altor fenomene.

Bioxidul de sulf, în prezență de reducător mai puternic decît el, funcționează ca oxidant.

Astfel cu hidrogenul sulfurat în prezență de urme de apă dă sulf:



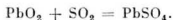
Hidrogenul și cărbunele reduc bioxidul de sulf:



prima reacție are loc pe la 500° , iar a doua pe la 800° .

Reacția a doua are o deosebită însemnătate practică deoarece explică cum ajunge sulful în fontă în cuptorul înalt. De aceea în astfel de cuptoare nu trebuie să folosim nici cărbuni și nici minereu de fier care să conțină sulf. Sulful o dată intrat în fontă sau fier e greu de îndepărtat și aduce o serie de neajunsuri.

Metalele care au căldura de oxidare mai mare decît cea a sulfului (Mg, Ca, Al) ard în bioxidul de sulf. Încălzind bioxidul de plumb într-un curent de bioxid de sulf, trece în sulfat de plumb de culoare albă:



Acidul sulfuros, H_2SO_3 . Am văzut că prin dizolvarea bioxidului de sulf în apă se obține o soluție cu caracter acid, care conduce curentul electric și care reacționează cu bazele dînd săruri. Acidul sulfuros nu a fost izolat în stare liberă, deoarece prin concentrarea soluției se descompune în SO_2 și apă. Reacția de formare a acidului sulfuros nu e completă, duce la un echilibru. Prin diferite metode de măsurare s-a determinat că majoritatea SO_2 din soluție e dizolvat fizic și numai cîteva procente se combină cu apa pentru a da acid sulfuros:



Acidul sulfuros ca acid se disociază în două etape:

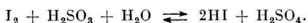
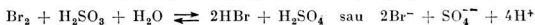
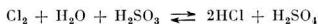


Constantele de disociere au următoarele valori:

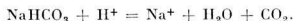
$$K_1 = 1,6 \times 10^{-2} \quad \text{și} \quad K_2 = 1 \times 10^{-7}.$$

Conductibilitatea electrică a soluțiilor apoase, deci și aciditatea, crește cu presiunea, deoarece are loc o deplasare a echilibrului spre stînga în relația (1) și implicit o ionizare, conform relațiilor (2) și (3).

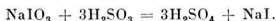
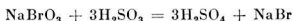
Acidul sulfuros este un reducător puternic. Această proprietate se datorește tendinței acidului sulfuros de a trece pe o treaptă superioară de oxidație, adică la acid sulfuric. Chiar cu oxigenul din aer, soluțiile de acid sulfuros cu timpul se oxidează la acid sulfuric. Reacția se face foarte rapid, în prezență de oxidanți. Astfel, soluțiile de permanganat de potasiu sînt reduse la sare Mn (II), iar bicromatul la sare cromică. Halogenii oxidează acidul sulfuros în acid sulfuric, iar ei se reduc în acizii halogenați respectivi; de exemplu:



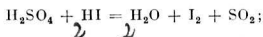
Reacția cu clorul este puternic deplasată spre dreapta, cea cu bromul mai puțin, iar cea cu iodul are loc cantitativ, doar în prezența bicarbonatului de sodiu care fixează ionii de hidrogen:



Acidul sulfuros reduce clorații, bromatii, iodații la halogenurile corespunzătoare:



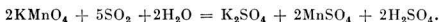
În cazul iodaților, cînd reacția este destul de acidă, din iodura rezultată se formează acid iodhidric care, cu acidul sulfuric, pune în libertate iod:



așa că în sumă avem:



De asemenea, cromatii și permanganatii sînt reduși după relațiile:

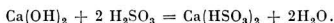
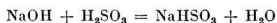


În cazul bicromatilor este necesară adăugarea de acid sulfuric, pe cînd în cazul permanganatilor, cantitatea de acid sulfuric care rezultă este suficientă.

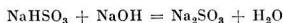
Cu reducători mai puternici, ca hidrogenul atomic, zinc etc., soluțiile de bioxid de sulf sînt reduse. Acidul sulfuros dă două rînduri de săruri: sulfiți

acizi sau bisulfii de tipul: MeHSO_3 și sulfii neutri sau normali, de tipul Me_2SO_3 . Bisulfii, în soluția apoasă, reacționează acid, iar sulfii normali reacționează bazic din cauza disociației electrolitice.

Bisulfii se prepară prin introducerea de bioxid de sulf în soluții apoase sau suspensii ale hidroxidului metalului respectiv:



Dacă acum se adaugă soluției încă un echivalent de bază, se obține sulfitul neutru:



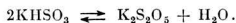
În locul hidroxidului alcalin se poate folosi carbonatul respectiv.

În timp ce sulfii acizi sînt toți solubili în apă, sulfii neutri sînt soluibile numai cei ai metalelor alcaline și sulfitul de amoniu.

Soluțiile de sulfii neutri sau acizi se oxidează încet cu oxigenul din aer și trec în sulfații respectivi. De aceea se păstrează în sticle bine închise (parafinate).

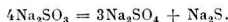
Oxidarea este catalizată de urmele de Cu sau Fe din apă ($\text{Cu } 10^{-9} \text{ g/litru}$). În prezența hidrochinonei, fenolului, glicerinei, benzaldehidei, cataliza nu are loc, deoarece ionii de cupru sînt complexați de aceste substanțe.

Sulfii acizi ai metalelor alcaline, prin conservare sau mai repede la o slabă încălzire la 30° se transformă prin eliminare de apă în piroulfii, numiți impropriu și metabisulfii:

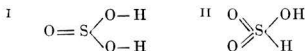


Acești piroulfii, prin dizolvare în apă, reformează sulfitul acid, prin inversiunea reacției de mai sus.

Prin calcinare, sulfii neutri anhidri se descompun cam pe la 600° :

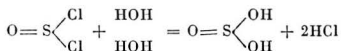


În ceea ce privește structura acidului sulfuros se admite posibilitatea existenței a două forme: una simetrică, în care sulful este tetravalent și una asimetrică, în care sulful este hexavalent:

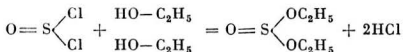


Probabil, prima formulă corespunde sărurilor neutre și acidului propriu-zis, iar cea de-a doua corespunde unor anumite săruri (cu metale mai puțin active) și multor derivați organici ca și, probabil, sărurilor acide.

Pentru formularea primă pledează reacția clorurii de tionil cu apa:



ca și formarea esterului dietilic din clorură de tionil și alcool etilic:



Oxidînd etilmercaptanul cu acid azotic diluat se obține acidul etilsulfuric, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$; esterul etilic $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_3$ se obține din sulfid de sodiu și iodură de etil. Ca și în mercaptan, în acidul etilsulfonic, grupa etil este legată direct de sulf. În esterul disulfonic numai o grupă etil este legată direct de sulf, cealaltă fiind legată prin intermediul oxigenului și poate fi scindată hidrolitic. Aceste fapte duc la admiterea formulării asimetrice (II) a acidului sulfuros.

Se pare că aceste forme sînt în echilibru în soluție apoasă și trec ușor una în cealaltă. Forme izomere în echilibru se numesc forme tautomere, iar fenomenul se numește tautomerie. O importanță destul de mare, din punct de vedere practic, o au compuşii de adiție pe care îi formează atît SO_2 cît și acidul sulfuros și sărurile cu diferite substanțe organice, în special coloranți naturali. Produşii de adiție formați sînt incolori și solubili în apă. Pe această proprietate se bazează utilizarea SO_2 (în special în soluție) pentru înălbirea lînii, mătăsii, penelor etc., care nu rezistă la decolorări oxidative. Tot pe această proprietate se explică și puterea dezinfecantă a SO_2 .

Bioxidul de sulf, în special în mediu umed (acid sulfuros), așa cum are acțiune asupra coloranților, atacă și alte substanțe din țesuturile vegetale și animale.

Plantele suferă mult pe urma SO_2 . Efectul nociv se bazează pe dizolvarea SO_2 în umezeala de pe frunze. Apoi acidul sulfuros format se adăunează la unele substanțe, stînjind activitatea celulară normală. Pe de altă parte, acidul sulfuros se oxidează la acid sulfuric care este și el un agent vătămător (schimbă pH-ul celulelor). Interesant e faptul că nu toate plantele sînt la fel de sensibile la acțiunea acestui gaz. Cele mai sensibile sînt coniferele, mai puțin stejarul și mesteacănul. Din plantele cultivate suferă cel mai mult hrîșca.

Bioxidul de sulf are acțiune și asupra organismului uman; chiar în concentrații mici, irită mucoasele. Cantități de 0,2% SO_2 în aer, inspirate, aduc în scurt timp răgușală, sufocare și leșin. Otrăvirile cronice cu SO_2 se traduc prin lipsă de poftă de mîncare, constipație și provoacă o inflamație a căilor respiratorii. Sensibilitatea oamenilor față de SO_2 este diferită și pe măsura deprinderii, această sensibilitate scade mult.

Se pare totuși că mici cantități de SO_2 în aer prezervă căile respiratorii de boli infecțioase.

Întrebuințările bioxidului de sulf și sulfiților. În afară de marile cantități de SO_2 întrebuințate în tehnică pentru fabricarea acidului sulfuric, bioxidului de sulf și derivații lui găsesc numeroase aplicații practice.

Bioxidul de sulf este un insecticid slab și dezinfectant în special în industria alimentară, ca de exemplu la afumarea butoaielor de vin, deoarece distruge microorganismele. Apoi în stare lichidă am arătat că e folosit la rafinarea petrolului și în răcitoare.

În soluție apoasă servește ca decolorant pentru diferite fibre textile, în special fibre proteice (mătase, lână etc.) care nu suportă decolorări oxidative. Decolorează de asemenea diferite zemuri (de sfeclă, în industria zahărului, zemuri tanante în tăbăcărie etc.).

În formă de sulfiți, și în special sub formă de bisulfid de calciu, e folosit la fabricarea celulozei. Aceste soluții bisulfite dizolvă la fierbere lignina și alte componente ale lemnului, lăsând celuloza curată neatacată.

Sulfitul acid de sodiu se întrebuințează la vopsirea textilelor. Sulfitul neutru e întrebuințat în fotografie și în medicină.

Trioxidul de sulf, SO_3 . Lemery îl prepară, în 1675, prin încălzirea sulfatului de fier, iar Scheele, în 1786, stabilește că este anhidrida acidului sulfuric.

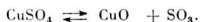
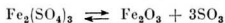
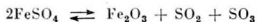
Preparare. În cantitate mică se obține prin arderea sulfului sau sulfurilor în aer.

Trioxidul de sulf se poate obține în laborator prin încălzirea acidului sulfuric concentrat cu P_2O_5 :

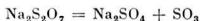
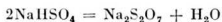


Se poate obține și prin distilarea directă a acidului sulfuric fumans (amestec de H_2SO_4 și SO_3), prinzând trioxidul de sulf într-un vas răcit puternic.

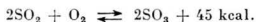
Se mai poate prepara prin disociație termică a sulfaților metalelor grele, de exemplu:



Încă și mai ușor se descompun sulfații acizi (bisulfații) metalelor alcaline. Reacția are loc în două faze: în prima fază la temperaturi mai joase, cam $200-300^\circ$, se formează piro-sulfat alcalin, care apoi la temperaturi mai ridicate (peste 500°) se descompune punând în libertate trioxid de sulf, alături de sulfat:



Însă metoda cea mai importantă de preparare a trioxidului de sulf este cea care se întrebuințează în industrie, la fabricarea acidului sulfuric, și se bazează pe oxidarea catalitică a bioxidului de sulf de către oxigenul din aer:



Vom reveni asupra acestei reacții ca și asupra realizării tehnice, la acidul sulfuric.

Proprietăți fizice. Trioxidul de sulf se prezintă în mai multe modificații care se deosebesc între ele prin proprietăți cristalografice și fizice. Astfel,

prin răcirea vaporilor de SO_3 se obțin cristale incolore, transparente, ca ale gheții, cu punct de topire la 17° și punct de fierbere la 45° . Aceasta este modificarea gama (γ).

Prin conservare timp mai îndelungat sau menținere sub 25° , forma γ trece în forma β , care e formată din ace albe, lucioase, cu aspect de fibre, asemănătoare cu ale azbestului.

Această modificare se topește la $32^\circ,5$. Se cunoaște și o modificare α care se obține în condiții speciale. Modificațiile se pot separa între ele prin distilare fracționată.

Toate aceste modificări ale trioxidului de sulf sînt polimerizate în stare solidă. Forma γ este probabil un trimer $(\text{SO}_3)_3$. Formele β și α sînt compuse din macromolecule rezultate prin unirea unui număr mare de molecule SO_3 între ele.

Indiferent de forma din care provine trioxidul de sulf în stare de vapori corespunde formulei simple SO_3 .

Proprietăți chimice. Trioxidul de sulf se descompune la temperaturi ridicate, însă în absența catalizatorilor descompunerea e slabă, chiar la 1200° .

Reacționează violent cu apa, dînd acid sulfuric pe lîngă degajare puternică de căldură:



Prin urmare, trioxidul de sulf este anhidrida acidului sulfuric. Prin aruncarea în apă a trioxidului de sulf se aude un zgomot asemănător celui produs prin introducerea în apă a fierului înroșit. Avînd afinitate mare pentru apă, trioxidul de sulf extrage apa din multe substanțe organice (celuloză, zahăr etc.), carbonizîndu-le.

Din cauza tensiunii sale de vapori ridicate, trioxidul de sulf emite vapori, chiar la temperatura ordinară. Acești vapori se combină cu vaporii de apă din atmosferă, dînd picături fine de acid sulfuric sub formă de ceață fină.

De aceea, trioxidul de sulf fumează foarte puternic în aer.

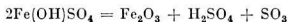
Trioxidul de sulf manifestă însușiri oxidante destul de puternice: fosforul se aprinde în vapori de trioxid de sulf, iar iodura de potasiu pune iod în libertate. Reacționează energic cu oxizii metalici formînd sulfați. Așa se explică de ce topiturile de bisulfați, care pun în libertate SO_3 , sînt folosite la dezagregări de minereuri. Formează produși de adiție, ca: $\text{Te} \cdot \text{SO}_3$; $\text{Se} \cdot \text{SO}_3$; $\text{I}_2 \cdot (\text{SO}_3)_2$.

ACIDUL SULFURIC, H_2SO_4

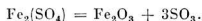
Stare naturală. Acidul sulfuric se găsește liber în unele izvoare calde din regiuni vulcanice, rezultat al acțiunii vaporilor de apă supraîncălziți asupra sulfatului de fier. De asemenea, în glandele salivare ale unor moluște (2,5%). Însă cea mai mare cantitate se găsește sub formă de săruri, sulfați, în special sulfat de calciu și magneziu.

Preparare. Acidul sulfuric este cunoscut de mult timp. Înainte vreme se prepara din sulfat bazic de fier sau sulfat feric prin distilare uscată.

Se pleca de la pirită, care era lăsată să se oxideze încet în aer umed, dînd naștere la sulfat bazic de fier sau sulfat feric, care apoi era supus distilării:



sau



Trioxidul de sulf astfel format se combină parțial cu apa care nu putea fi îndepărtată în întregime la uscarea sulfatului, dînd un acid sulfuric fume-gător. Era așa-numitul „ulei de vitriol” cu un conținut mai mare sau mai mic de SO_3 , liber. Diluînd apoi produsele de distilare cu apă se obține acidul de concentrația dorită.

Oxidul feric rămas după calcinare se folosea ca vopsea roșie de ulei.

Cum cerințele de acid sulfuric creșteau mereu, deoarece este unul dintre produșii cei mai importanți din marea industrie chimică, s-a ivit foarte de timpuriu necesitatea fabricării pe scară industrială.

Pe la mijlocul secolului al XVIII-lea s-a introdus procedeul camerelor de plumb, care a fost perfecționat mereu și se folosește și azi. Apoi, abia pe la finele secolului al XIX-lea s-a pus la punct procedeul prin contact.

Prin 1740 se înființează o fabrică, care folosea, pentru obținerea acidului sulfuric, arderea sulfului cu salpetru în aer umed. Mai târziu, salpetrul a fost înlocuit cu acid azotic, iar aparatajul de sticlă, cu unul de plumb. Se aduce apoi o îmbunătățire prin introducerea apei sub formă de vapori, iar sistemul este perfecționat prin contribuțiile ulterioare ale lui Gay-Lussac și Glover.

În Germania s-a descoperit procedeul de contact prin care se obține acid sulfuric concentrat sau fumans, în urma dezvoltării industriei coloranților. Winkler face primii pași în această direcție, obținînd trioxid de sulf din bioxid de sulf și oxigen, în prezența catalizatorului de platină. Procedeul a fost îmbunătățit prin introducerea unui exces de oxigen și prin studierea influenței temperaturii asupra randamentului, ca și a substanțelor care otrăvesc catalizatorii.

Producția mondială de acid sulfuric depășea înainte de al doilea război mondial cifra de 20 mil. tone. Cea mai mare parte din acidul sulfuric fabricat este întrebuințat direct în industriile chimice.

Indiferent de metoda folosită la fabricare, materia primă de bază este bioxidul de sulf obținut prin arderea sulfului, a piritei sau a altor sulfuri în aer. Poate fi de asemenea folosit SO_2 conținut în gazele reziduale din uzinele de cupru și zinc.

Deși zăcămintele de pirită se găsesc și la noi în țară în cantități însemnate, se pune totuși ca o problemă de prim ordin de a utiliza cît mai complet gazele reziduale din întreprinderile metalurgice.

Din studiul bilanțului producției mondiale (1937) se constată că acidul sulfuric fabricat provine: 63% din pirită, 25% din sulf nativ și restul din diferite gaze conținând SO_2 .

Pentru arderea în industrie a piritelor se folosesc diferite cuptoare. Cel mai des folosite sînt cuptoarele mecanice de construcție specială (fig. 112). Acestea au compartimente etajate ce comunică între ele. Întregul cuptor este străbătut de un arbore central tubular, răsît cu un curent de aer. Arboarele central este prevăzut cu niște brațe care au piepteni metalici, orientați diferit.

Prin rotirea acestui arbore și orientarea pieptenilor metalici, praful de pirită este mișcat spre centru în unele etaje, de unde cade pe etajul inferior. De aici e luat de pieptenii orientați în sens invers și dus spre margine de unde cade iar cu un etaj mai jos. În acest fel se garantează un contact intim cu aerul. Praful de pirită cade în cuptor pe la partea superioară, iar aerul circulă în contracurent, fiind introdus în cuptor pe la partea inferioară. Dînd foc piritelor, în cuptor căldura degajată în reacție este suficientă pentru a menține cuptorul în funcționare continuă. Temperatura în cuptor atinge $600-700^\circ$. Gazele rezultate în industria acidului sulfuric conțin cam 7% SO_2 , 10% O_2 și 83% N_2 . Întrebuințînd la ardere un aer cu un procent mai ridicat de oxigen, concentrația SO_2 în gazele arse va fi mai mare și de asemenea randamentul în procesul de fabricare a H_2SO_4 va fi îmbunătățit. Cel mai bun cuptor pentru arderea piritelor este cuptorul sovietic VHZ.

Ca subprodus de fabricație a cuptorului de ars pirită este Fe_2O_3 , oculul de fier, folosit deocamdată ca pigment mineral. Avînd în vedere producția enormă de acid sulfuric și implicit a acestui oxid de fier, se pune din ce în ce mai insistent problema folosirii lui ca materie primă la extragerea fierului, lucru care deocamdată nu a fost pus la punct pe cale industrială. Cantitățile mici de sulf, care nu pot fi îndepărtate din oxidul de fier, fac ca fierul sau fonta ce se obțin să fie de calitate inferioară.

Bioxidul de sulf rezultat din arderea piritelor sau altor sulfuri (de cupru, zinc etc.) este trecut apoi în fabricația acidului sulfuric, după unul din cele două procese de fabricație.

Procedeul camerelor de plumb. Acest procedeu se bazează pe transformarea bioxidului de sulf în acid sulfuric, prin acțiunea oxigenului din aer și a apei în prezență de oxizi de azot.

În privința reacțiilor, care au loc prin procedeul camerelor de plumb, există diverse teorii; se dă mai jos una din cele mai plauzibile, bazată pe observații practice.

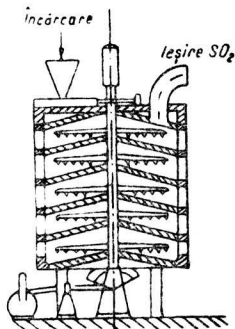
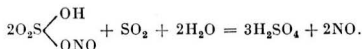
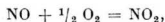


Fig. 112. Cuptor mecanic pentru arderea piritelor.

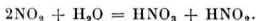
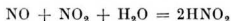
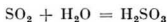
În turnul Glover (figura 113), gazele calde care vin de la cuptorul de prăjire al piritelor reduc acidul azotic și acidul nitrosilsulfuric:



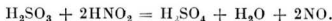
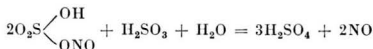
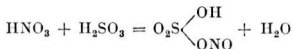
În camerele de plumb, în fază gazoasă, are loc o singură reacție:



iar la zona de separare a fazelor gazoasă și lichidă are loc dizolvarea în apă a oxizilor de azot și a bioxidului de sulf:

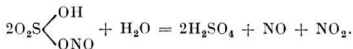


În faza lichidă are loc oxidarea bioxidului de sulf la acid sulfuric de către acidul nitrosilsulfuric și mai ales de acidul azotos:

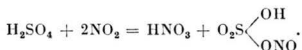


Monoxidul de azot reformează cu oxigenul bioxidul de azot, încît NO_2 devine transmitătorul oxigenului din aer, fără ca el să se schimbe pînă la urmă.

Acidul nitrosilsulfuric se depune sub formă de cristale albe, cînd în camerele de plumb nu există apă în cantitate suficientă și concentrația acidului sulfuric ajunge la 60°Bé . Cu apa, el se descompune, generînd acidul sulfuric:



În turnul Gay-Lussac are loc absorbția oxizilor de azot de către acidul sulfuric venit din turnul Glover:



Se vede din reacțiile de mai sus că oxizii de azot nu sînt consumați, încît s-ar părea că acționează catalitic, ceea ce este însă inexact, deoarece ei iau parte la reacții, suferind diferite transformări.

Acest procedeu cuprinde trei etape bine distincte: obținerea bioxidului de sulf prin prăjirea piritei, oxidarea lui în prezența apei și concentrarea acidului sulfuric rezultat.

Procesul industrial are loc în instalații mari, redate schematic în figura 113. Gazele provenite din cuptorul de ardere al piritei, cu temperatura de 300—400°, se conduc prin camere mari P care au ziduri în șicană, pentru a le putea separa de praf.

Curățirea gazelor se poate face și electric în filtre Cottrell. În acest caz, gazele sînt conduse între două armături metalice ale unui condensator,

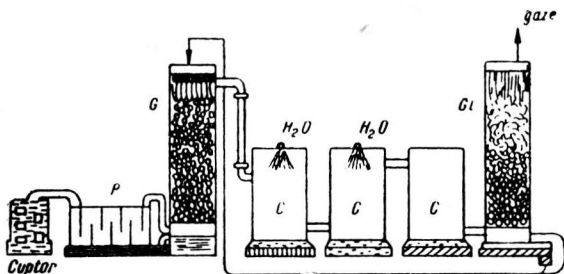


Fig. 113. Instalația industrială pentru prepararea acidului sulfuric după procedeul camerelor de plumb.

între care există o mare diferență de potențial, încît se produc efluvii electrice. Particulele solide aflate în suspensie se încarcă electric, sînt atrase de armăturile cu care, atunci cînd vin în contact, se descarcă și se depun. Prin reglarea potrivită a curentului de gaz, se poate face separarea mai multor feluri de pulberi, greu de reținut. După desprăfuire, gazele trec la turnul G (numit turnul lui Glover) umplut cu cărămizi antiacide din gresie, peste care curge de sus acid sulfuric încărcat cu oxizi de azot. În acest turn, gazele cam la 300° provoacă evaporarea apei din acidul sulfuric pe care îl concentrează. Pe de altă parte, oxizii de azot (NO), conținuți în acidul sulfuric, sînt puși în libertate și se amestecă cu gazele sulfuroase.

Prin această operație gazele sulfuroase se răcesc pînă pe la 80°.

Turnul Glover joacă deci un rol foarte important în fabricarea acidului sulfuric, și anume, acela de denitrificare a acidului, de concentrare a acestuia pînă la 60—62° Bé și de răcire a gazelor. Răcirea gazelor, înainte de a ajunge în camerele de plumb, este neapărat necesară, deoarece oxidarea bioxidului de sulf la trioxid are loc cu o mare degajare de căldură și în camerele de plumb s-ar ajunge la o temperatură la care s-ar produce descompunerea trioxidului de sulf format.

În turn, aflindu-se bioxid de sulf, aer, oxizi de azot și apă se formează și acid sulfuric. Din turnul Glover, gazele trec în camerele de plumb — încăperi mari căptușite cu tablă de plumb — în care se introduce apa pe la partea superioară, sub formă de ploaie fină; tot aici se introduce și aer.

În procedeul clasic se folosesc trei camere cu o capacitate de 3000—1 000 m³ de formă paralelipipedică și lungime identică sau în scădere de la prima la ultima, cu fundul format dintr-o cuvă căptușită tot cu plumb, închiderea făcându-se hidraulic de către acidul sulfuric din camere. Se folosesc căptușeli din plumb pentru că este materialul cel mai rezistent dintre metale, față de acțiunea acidului sulfuric și al celorlalte substanțe folosite la fabricarea lui. Comunicarea între camere și turnurile Glover și Gay-Lussac se face prin conducte de plumb.

În camerele de plumb, oxidul de azot se combină cu oxigenul dînd bioxid de azot, care apoi reacționează cu acidul sulfuros rezultat prin dizolvarea bioxidului de sulf în apă, transformîndu-l în acid sulfuric. Acidul produs este scos din camere printr-un sistem de țevi, iar gazele rămase (în general N₂ și NO₂) trec mai departe în turnul G.L., numit turnul lui Gay-Lussac. Acest turn căptușit cu Pb are rolul de a capta oxizii de azot. Este umplut cu coes peste care curge acid sulfuric concentrat (aproximativ 77%) rece, pompat din turnul Glover. Acesta dizolvă oxizii de azot, formînd așa-zisa „nitroză”, iar restul de gaze, format în special din N₂, se evacuează în aer. Nitroza produsă în turnul Gay-Lussac este pompată în turnul lui Glover unde reintră în circuit. Cu această ocazie se adaugă acidului sulfuric mici cantități de acid azotic pentru a compensa pierderile de oxizi de azot, în urma unor reacții auxiliare parțiale de reducere pîră la N₂O sau N₂, ca și a unei captări incomplete în turnul Gay-Lussac.

Reacțiile arătate nu sînt singurele care au loc în acest procedeu. Sînt posibile și altele.

Acidul provenit din turnul Glover are o concentrație de 75—80%. O parte din el servește la alimentarea turnului Gay-Lussac, o altă parte se folosește direct la diferite fabricații, de exemplu: la obținerea sulfatului de amoniu, superfosfatului etc. Înainte vreme se concentra acidul din camere în instalații separate pînă la 78%, operația făcîndu-se în vase de plumb. Cum peste această concentrație, acidul sulfuric atacă plumbul, o concentrare mai înaintată se făcea în vase de cuarț, platină sau vase aurite.

Astăzi nu se mai folosește evaporarea în capsule și concentrarea se execută în aparate Kessler sau în turnuri Gaillard, în care apa se elimină cu ajutorul gazelor calde. În turnurile Gaillard gazele calde, cu temperaturi de peste 700°, sînt introduse pe la partea inferioară. Pe la partea superioară se scurge acid sulfuric, sub formă de ploaie care se concentrează pînă la 96%, în urma evaporării apei din cauza temperaturii ridicate. Un acid mai concentrat se obține numai prin distilare în vase inatacabile și operația este dificilă. Se preferă obținerea de acid concentrat prin adăugare de acid sulfuric oleum, la acidul deja concentrat.

Acidul sulfuric de camere conține o serie de impurități, ca: arsen sub formă de trioxid și pentoxid; oxizi de azot; plumb ca sulfat; fier ca sulfat; seleniu în stare coloidală sau ca bioxid și talii ca oxid.

Plumbul se separă prin diluare și adăugare de alcool, iar prin concentrare se depune și sulfatul de fier anhidru. În urma oxidării cu acid azotic sau permanganat de potasiu a seleniului, rămân ca impurități arsenul și oxizii de azot, care se separă ceva mai greu.

Arsenul se îndepărtează, după ce a fost oxidat la acid arsenic nevolatil, prin precipitare cu hidrogen sulfurat. Metoda se aplică numai la un acid sulfuric de o concentrație sub 50%, care nu descompune hidrogenul sulfurat. O variantă este aceea de a precipita ca sulfuri și elementele care precipită în soluție acidă (Pb, Bi, Hg, Sb). Oxizii de azot se îndepărtează prin încălzirea lor într-o soluție de sulfat de amoniu. Amoniacul, care rezultă din descompunerea sulfatului de amoniu, reacționează cu oxizii de azot, dând azot și protoxid de azot.

Acidul sulfuric, chiar când se purifică în modul arătat mai sus, nu este chimic pur. Astăzi, procedeul camerelor de plumb nu se mai aplică decât acolo unde acidul sulfuric se poate folosi direct diluat și mai puțin pur pe care-l produc aceste instalații. Pe de altă parte, din motive de construcție, capacitatea camerelor nu poate fi mărită oricât în vederea unei măriti a producției. De aceea s-a simțit nevoia creării unor procedee mai perfecționate. Ca o variantă a sistemului de camere, este procedeul prin turnuri care lucrează pe același principiu, numai că spațiul ocupat e mai redus, deoarece reacțiile se petrec în mediu lichid, nu în fază gazoasă. Acidul obținut are o concentrație de 75%, deci se pretează la încă o serie de utilizări. Apoi cantitatea de plumb pentru căptușeli e mai mică și se pot construi turnuri de capacități de fabricație diferite. De asemenea se prevăd două turnuri Gay-Lussac pentru o absorbție mai bună a oxizilor de azot.

Procedeul prin contact. Este mult mai modern și mai avantajos, deși ridică o problemă serioasă: aceea a purificării gazelor ce intră în fabricație.

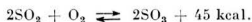
În procedeul de obținere a acidului sulfuric, prin metoda de contact, se disting 4 operații importante: obținerea bioxidului de sulf; curățirea și uscarea gazelor din cuptoarele de prăjire a piritelor; oxidarea catalitică a bioxidului de sulf și absorbția trioxidului de sulf rezultat. Prăjirea piritelor a fost descrisă mai înainte.

Am arătat că în procedeul de contact se ivește o problemă grea, aceea a purificării gazelor. Bioxidul de sulf, rezultat prin arderea piritelor, conține întotdeauna mici cantități de trioxid de arsen, provenit din arsenul conținut în pirită prin ardere. Acest trioxid de arsen și uneori de stibiu conținute în gaze, sub formă de pulberi foarte fine (fum), otrăvește catalizatorul, și în special platina, făcând-o inactivă. De aceea încă înainte de a ajunge la catalizatori aceste impurități trebuie îndepărtate. Procedeul de purificare este variat. Menționăm ca deosebit de bun procedeul electrostatic care caută în a trimite gazele printre plăci încărcate electric, una pozitiv, cealaltă negativ, la o diferență de potențial mare (60 000 volți). Particulele de trioxid de arsen venind în contact cu electrodul negativ se încarcă electric și sînt apoi atrase de placa pozitivă unde se depun.

După această curățire, gazele se răcesc la 38—40°, trecîndu-le fie prin conducte răcite de aerul înconjurător sau apă, fie printr-un turn Glover unde curge un acid sulfuric de 56—60° Bé. În afară de faptul că gazele

sînt răcite, în turn mai are loc o absorbție a trioxidului de arsen rămas în acid sulfuric. Pentru o purificare mai înaintată, gazele se trec într-un turn unde curge acid sulfuric de 35—50° Bé, care absoarbe mai bine trioxidul de arsen. Pentru reținerea impurităților rămase încă, precum și a particulelor lichide antrenate din turnurile de spălare, gazele se trec printr-un filtru de coals metalurgic. Cocsul se așază în straturi și prezintă în afara avantajului de a fi ieftin și rezistent la acid și avantajul de a fi poros reținînd particulele lichide. Gazele ieșite de aici nu conțin decît vapori de apă care se rețin într-un turn în care curge acid sulfuric concentrat 62—65° Bé. Uscarea are mare importanță deoarece prin hidratarea trioxidului de sulf rezultă acid sulfuric, în aparatul de contact, care umple porii catalizatorului micșorîndu-i mult suprafața de contact. De la uscare, gazele trec printr-un mic filtru unde se rețin picăturile de acid sulfuric antrenate.

În acest procedeu, reacția de bază este cea arătată anterior:



Amestecul de gaze rezultat prin arderea piritelor cu oxigen în exces se trece peste catalizatori, la o temperatură de 400—500°, cînd se formează trioxid de sulf. Trioxidul de sulf este prins apoi în acid sulfuric concentrat dînd ceea ce se cunoaște sub numele de oleum. Acest acid care conține trioxid de sulf este apoi diluat la concentrația dorită. Deși costul acidului sulfuric preparat prin metoda de contact este mai ridicat, totuși se preferă, deoarece se obține un acid pur și de concentrație dorită.

Reacția de formare a SO_3 , fiind exotermă, înseamnă că echilibrul va fi deplasat spre dreapta cu cît temperatura sistemului este mai joasă și cu cît cantitatea de oxigen (de aer) este mai mare. Însă scăderea temperaturii, sub o anumită limită, nu e indicată deoarece la temperaturi joase iuțeala de reacție devine prea mică, așa încît este necesar să se utilizeze un catalizator, care va mări viteza de reacție și, deci, stabilirea echilibrului, la o temperatură potrivită.

Din ecuația de mai sus se vede că reacția are loc cu contracție de volum (din 2 volume bioxid de sulf și 1 volum de oxigen rezultă 2 volumetrioxid de sulf), deci randamentul poate fi mărit prin ridicarea presiunii. Acest lucru nu se practică însă, deoarece ar necesita instalații complicate.

În practică se folosește un amestec de gaze care conține 8% SO_2 , 12% O_2 și 80% N_2 , cînd randamentul reacției devine 99,5% SO_3 format la 400° și numai 80% la 600°.

Cel mai bun catalizator folosit s-a dovedit a fi platina fin divizată pe un suport de fibre de azbest, lucrînd la o temperatură de 425°, cînd randamentul de transformare a SO_2 în SO_3 este de 98% (fig. 118).

Astăzi, platina tinde să fie înlocuită cu oxid de vanadiu V_2O_5 sau vanadat de argint Ag_3VO_4 , catalizatori mai puțin sensibili la acțiunea impurităților și ieftini.

În cazul catalizatorilor de vanadiu, suportul întrebuintat este piatra ponce, gelul de siliciu sau Kisselgurul. Cataliza se datorește formării de produși intermediari între trioxidul de sulf și oxizii de vanadiu, iar tempera-

tura optimă de lucru este de 430° . Se obține un randament aproape tot atât de bun ca și în cazul platinei.

Se întrebuințează și catalizatori de fier care necesită o temperatură mai ridicată de 625° , deoarece sub această temperatură trioxidul de sulf se combină cu oxidul de fier dînd sulfat fieric:



Randamentul care se obține este de maximum 70%, însă oxidul de fier este un material ieftin și care nu este atacat de impuritățile amestecului gazos, trioxidul de arsen chiar activîndu-l. Dacă gazele care ies de aici, și care nu mai conțin As_2O_3 , sînt trecute peste un catalizator de platină, deci dacă se lucrează în două etape, se obțin randamente bune.

Scriind legea acțiunii maselor, pentru reacția de bază, se obține:

$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = K$$

sau

$$\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]} = \sqrt{K \cdot [\text{O}_2]}.$$

Știind variația lui K cu temperatura, pentru o concentrație anumită a bioxidului de sulf, se pot calcula randamentele teoretice, la diferite temperaturi. Deoarece K scade cu creșterea temperaturii, rezultă că randamentele se vor mări prin scăderea acesteia, precum și prin mărirea presiunii parțiale a oxigenului în amestec, lucru ce a fost subliniat anterior.

În figura 114, curba I reprezintă amestecul teoretic necesar de SO_2 — O_2 . Curba II indică faptul că prin mărirea presiunii parțiale a oxigenului (exces de 4 ori mai mare), randamentul crește. Curba III reprezintă cazul practic și din ea se vede că între 400 — 450° se pot obține randamente de peste 98:

I 65% SO_2 + 35% O_2

II 33% SO_2 + 67% O_2

III 7% SO_2 + 10% O_2 + 83% N_2 .

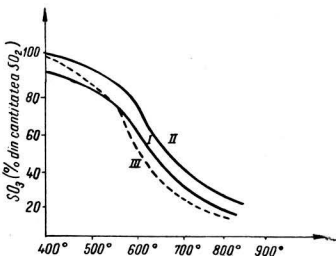


Fig. 114. Variația procentuală a SO_3 funcție de temperatură.

Studiile teoretice și experimentale asupra oxidării catalitice a bioxidului de sulf au dus la o serie de observații valabile pentru orice catalizator și oricare aparat de contact, în vederea obținerii unui randament optim:

1) gazele și catalizatorul trebuie aduse în același timp la temperatura optimă;

2) deoarece reacția de oxidare a bioxidului de sulf este exotermă, nu trebuie să se depășească temperatura optimă din aparatul de cataliză, căci ar scădea randamentul;

3) după cataliză, gazele trebuie din nou răcite pentru o mai bună absorbție a trioxidului de sulf.

La început, gazele trebuiau deci încălzite, iar după cataliză răcite, încît se poate aranja în așa fel ca încălzirea gazelor reci, care urmează să fie oxidate, să se facă cu gazele calde, ieșite din aparatul de contact;

4) viteza de reacție crește cu ridicarea temperaturii, ceea ce duce însă la o micșorare a randamentului. Lucrînd la început la o temperatură ridicată, la care are loc rapid o transformare a SO_2 și pe urmă la temperatura optimă, se poate ajunge la un randament bun, și totodată la o economisire a catalizatorului, importantă în cazul platinei;

5) catalizatorul trebuie să fie poros pentru a avea o suprafață mare de contact și pentru a permite o circulație bună a gazelor.

Aparatele de contact trebuie întocmite, în așa fel, ca să permită o încălzire a gazelor la început, iar apoi să mențină uniform temperatura optimă.

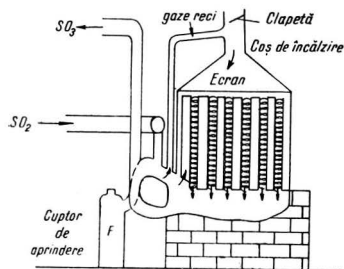


Fig. 115. Cuptor pentru obținerea SO_3 prin procedeul de contact.

Se dau cîteva tipuri de cuptoare de contact. Unul dintre acestea este format dintr-un fascicul tubular vertical (144 tuburi cu diametrul 12 cm) care conține masa de contact așezată pe niște policioare (fig. 115).

Gazele reci, venite de la compresor, trec printre tuburile de cataliză pe la partea inferioară și se încălzesc la temperatura necesară oxidării. Din camera superioară unde ajung, se întorc prin tuburile de cataliză, unde la temperatura de 450° se oxidează și ies pe la partea inferioară cu o temperatură de 190° . În cazul cînd temperatura crește prea mult, se introduc suplimentar gaze reci, printr-o conductă specială, după cum se vede în figură. Atunci cînd aparatul se pune în stare de funcțiune se folosesc gaze calde, venite de la un cuptor de aprindere cu gaz, care traversează spațiul dintre tuburi și ies prin coș pe la partea superioară.

Într-un alt procedeu se utilizează ca masă de contact tot platina, dar pe un suport de sulfat de magneziu anhidru. Masa de contact este așezată pe patru polițe găurite. Aparatul are dimensiuni relativ mari, iar masa de contact este diluată, încît gazele nu întîmpină o rezistență prea mare prin trecerea de pe o poliță pe alta (fig. 116).

De asemenea nu se produce nici o supraîncălzire în urma reacției, aparatul răcindu-se prin radiație. Totodată, prin trecerea gazului de pe o poliță pe alta, la început la o temperatură ridicată, apoi din ce în ce mai apropiată

de temperatura optimă, face posibilă transformarea în etaje a acestuia. Gazele intră în camera de contact cu o temperatură de 380° , trec peste prima masă de contact și se încălzesc la 500° , ieșind apoi din cuptor tot cu 380° . Gazele sînt conduse spre margini cu ajutorul unor lame în formă de elice. Uneori se folosește procedeul Tenteleff, care are ca masă de contact azbestul platinat (fig. 117). Aparatul este format din două camere, una mai largă și alta mai mică ca diametru, dar mai înaltă. Amestecul de gaze vine pe

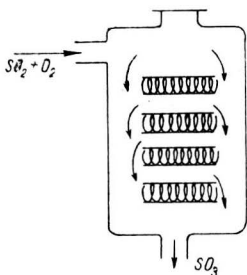


Fig. 116. Aparat pentru obținerea SO_3 , cu masă de contact-platina pe un suport de sulfat de magneziu anhidru.

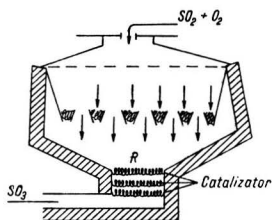


Fig. 117. Schema instalației în procedeul Tenteleff.

la partea superioară, este repartizat uniform de placa găurită, așezată în drumul său, și ajunge în prima cameră de contact, în care are loc o transformare a 90% din SO_2 în SO_3 .

Răcirea acestei camere se face prin radiația suprafeței superioare, precum și prin preluarea căldurii de către gazele proaspete ce umplu partea superioară a camerei.

De aici, gazele trec în camera pentru terminarea reacției (R) prevăzută cu 24 polițe găurite, și unde are loc reacția la o temperatură mai scăzută decît în camera de radiație, iar apoi părăsesc cuptorul pe la partea inferioară. Aparatul are de obicei un regulator de temperatură.

Trioxidul de sulf, format în procedeul de contact, nu poate fi prins în apă direct, pentru a da acid sulfuric, deoarece cu apa, care are o tensiune de vapori mare, dă o ceață, care nu se condensează chiar cînd e trecută de mai multe ori prin vase sau turnuri de spălare. De aceea, gazele, conținînd SO_3 , se introduc în acid sulfuric concentrat, unde absorbția e completă. Se capătă, în acest fel, acidul sulfuric fumegător sau oleum, cu concentrația de SO_3 dorită. În practică se obține de obicei un oleum cu 18—25% SO_3 , care se folosește în unele industrii ca atare sau se diluează cu acid sulfuric diluat pînă la concentrația dorită.

Absorbția se face în condiții optime cu acid sulfuric foarte concentrat (97—100%), care absoarbe cel mai bine trioxidul de sulf. Un acid sub 97%

dă o ceață densă, albă, care dispare numai prin ridicarea concentrației acidului. Puterea de absorbție este în strinsă legătură cu tensiunea de vapori, și nu cu puterea absorbantă a trioxidului de sulf în apă. Această tensiune de vapori este minimă pentru acidul sulfuric de 100%, nu însă pentru unul mai concentrat (care conține SO_3 liber), căci intervine tensiunea de vapori a trioxidului. Absorbția se face fie în absorbtori cilindrici ce conțin acid sulfuric prin care barbotează gazele, fie în absorbtori verticali umpluți cu material antiacid, în care pe la partea superioară curge acidul sulfuric. Concentrația optimă a acidului este de 98%, în vederea dizolvării trioxidului de sulf. Gazele se trec prin unul sau mai multe turnuri de condensare și ies din acestea cu o temperatură sub 75° . Condensarea trioxidului de arsen se termină prin introducerea gazului, de la prima fază de absorbție, printr-un turn în care curge acid sulfuric de 60° B.

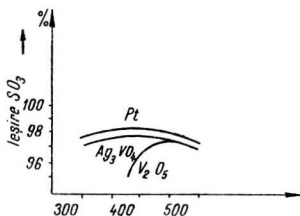


Fig. 118. Randamentul de transformare a SO_2 în SO_3 funcție de catalizator.

Deoarece absorbția se face cu degajare de căldură, acizii folosiți sînt în general răciți. Realizarea tehnică a acestui procedeu se face în instalații a căror schemă se vede în figura 119.

În această instalație schematică, gazele formate în cuptorul *A* trec prin filtrul de praf *B*, prin turnul de spălare *C*, în camera *D*, unde sînt filtre

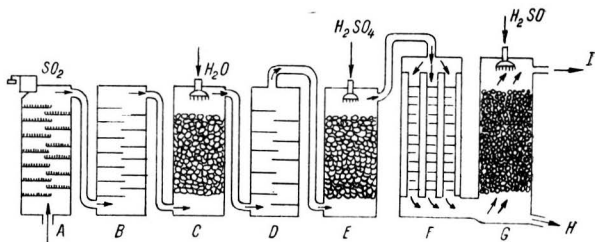


Fig. 119. Schema instalației pentru obținerea acidului sulfuric prin procedeul de contact.

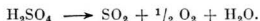
speciale pentru reținerea trioxidului de arsen. De aici trec prin turnul de uscare *E*. Gazele astfel purificate și uscate sînt trecute acum în turnul de contact *F* umplut cu catalizatori fixați pe suport inactiv (silicați) și de aici în turnul de absorbție *G*. Prin partea inferioară a acestui turn în *H*, se

face eliminarea oleumului, iar prin partea superioară *I* se elimină restul gazelor, compus din azot și oxigenul în exces.

Proprietăți fizice. Acidul sulfuric chimic pur se prezintă ca un lichid uleios, incolor și inodor. Răcit puternic, timp mai îndelungat, se solidifică, dând o masă cristalină care se topește apoi la $+10^{\circ},4$. Fenomenul acesta de suprarăcire se datorește viscozității mari a acidului sulfuric.

Acidul sulfuric pur din comerț are densitatea 1,84, conținând 98,2% H_2SO_4 , când punctul de fierbere este de 338° , la presiunea atmosferică. Prin distilare nu se poate obține un acid mai concentrat de 98,2%. Dacă se fierbe o soluție diluată de H_2SO_4 , la început distilă apă, iar temperatura de fierbere se urcă mereu pînă cînd la 338° distilă acid de 98,2%. Din contră, dacă se încălzește o soluție concentrată, se evaporă la început excesul de SO_3 pînă cînd se ajunge la aceeași concentrație, de 98,2%. Este deci și aici cazul unui amestec azotrop ca și la acizii halogenați. La punctul de fierbere, vaporii de acid sulfuric sînt parțial disociați, cam $1/3$ în SO_3 și apă; pe la 450° disociația este completă. La răcire, aceste componente se recombina, dînd H_2SO_4 .

La temperatură ridicată se disociază aproape complet în trioxid și apă, iar prin mărirea temperaturii, trioxidul trece în bioxid de sulf. Trecînd vaporii de acid sulfuric printr-un tub de porțelan înroșit are loc reacția:



Punctul de fierbere ridicat a acestui acid face ca acidul sulfuric să fie folosit curent pentru eliminarea prin încălzire a acizilor ușor volatili din sărurile lor, de exemplu: HCl din NaCl .

Un acid sulfuric, corespunzînd exact formulei H_2SO_4 , se obține dintr-un acid mai diluat (sau cel de 98,2%) prin adaosul corespunzător de SO_3 . Acest acid se numește monohidrat.

În ceea ce privește punctul de topire a acidului sulfuric, el variază cu concentrația, însă nu în mod continuu, ca cel de fierbere, ci în curba punctelor de topire se observă patru maxime care corespund unor hidrați pe care îi formează: H_2SO_4 pt. $10^{\circ},4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pt. $+8^{\circ}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pt. -37° și $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pt. -28° . Între aceste maxime date de hidrați există patru eutectice, dintre care unul la -75° , după cum se vede din figura 120. Datorită acestui eutectic, se explică de ce, turnînd acid sulfuric concentrat peste zăpadă, se obține un amestec refrigerent foarte bun.

După cum se vede din figura 120, curba s-a prelungit și pentru soluții de acid sulfuric și SO_3 (oleum) pînă la compoziția acidului piro-sulfuric.

Densitatea soluțiilor de acid sulfuric variază cu concentrația și temperatura, așa încît, luîndu-se densitatea cu areometrul și folosind tabele de convertire, se poate găsi ușor concentrația unei soluții de acid sulfuric diluat.

Dăm mai jos câteva date pentru a ilustra acest lucru (tabela 21).

Pentru concentrații mai mari de 90%, metoda nu mai este eficientă, deoarece densitatea variază puțin cu concentrația. La acidul pur 100%, așa-zisul monhidrat, densitatea este chiar mai mică (1,83), fiind egală cu a unui

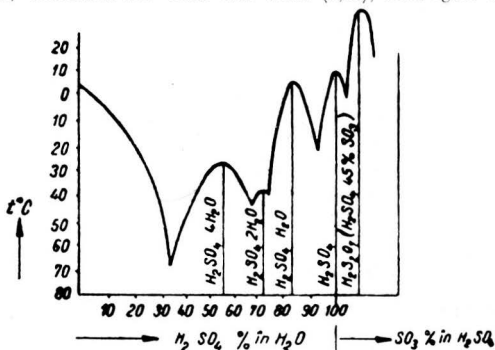


Fig. 120. Sistemul $H_2SO_4-H_2O$; $H_2SO_4-SO_3$.

acid de 94%. În tehnică se păstrează încă metoda de exprimare a densității și concentrației în grade Baumé. Această scară empirică e luată în comparație

TABELA 21

Concentrația %	10	20	30	40	50	60	70
Densitatea la 20°	1,07	1,14	1,22	1,30	1,40	1,50	1,62
Concentrația %		80		90		98,2	100
Densitatea la 20°		1,73		1,92		1,84	1,83

cu densitatea unei soluții apoase de NaCl: 1°Bé exprimă densitatea unei soluții de 1% NaCl. După această scară, acidul sulfuric tehnic de 96% are 66° Bé.

Tensiunea de vapori a soluțiilor de acid sulfuric în apă variază și ea cu concentrația, după cum se vede din tabela 22.

TABELA 22

Concentrația %	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82
Tensiunea de vapori la 15° în mm col. Hg	5,5	4,5	3,6	2,6	1,8	1,4	1,0	0,6	0,3	0,1
Tensiunea de vapori la 25° în mm col. Hg	10,5	8,0	7,0	5,1	3,6	2,5	1,8	1,2	0,8	0,4

După cum se vede din tabelă, la un acid de 82%, tensiunea de vapori la temperatura ambiantă e mai mică de 0,4 mm coloană de mercur. Aceasta explică marea aviditate a acidului sulfuric pentru apă și folosirea lui ca deshidratant. El poate acționa atît timp cît presiunea vaporilor de apă e mai mare decît tensiunea soluției de acid sulfuric. De aceea, acidul e folosit ca un bun deshidratant pentru gaze sau diferite substanțe (în exicatori).

Acidul sulfuric de 100% liber de impurități conduce foarte slab curentul electric (aproape deloc). Dimpotrivă, soluțiile sale apoase sînt bune conducătoare de electricitate.

După cum se poate vedea din figura 121, conductibilitatea maximă corespunde unei soluții de 30% H_2SO_4 , iar minimul indicat pe curbă corespunde hidratului de compoziția $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

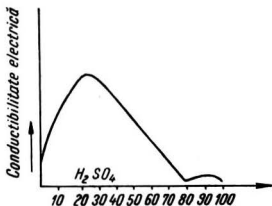


Fig. 121. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de acid sulfuric, funcție de concentrația procentuală.

Proprietăți chimice. Acidul sulfuric

este foarte avid de apă, cu care se amestecă în orice proporție. Diluarea acidului cu apă se face întotdeauna turnînd acidul în apă sub agitare continuă, altfel riscăm să fie aruncat afară, deoarece la această diluare se produce o mare cantitate de căldură (20,4 kcal/mol g). Această cantitate mare de căldură nu se datorește numai formării de hidrați, ci, în cea mai mare parte, hidratării ionilor SO_4^{2-} și H^+ .

Din cauza avidității mari pentru apă, acidul sulfuric nu numai că o absoarbe din substanțele în care se găsește, ci poate extrage din substanțe și elementele apei ($2H + O$). În special multe substanțe organice sînt carbonizate în urma luării acestor elemente. Astfel sînt distruse: celuloza, zahărul, țesăturile de lînă etc. Datorită acestei proprietăți și, în parte, acțiunii lui oxidante, acidul sulfuric distruge țesuturile vegetale și animale. Ajungînd pe piele produce răni grave, în scurt timp. De aceea, în cazul că ajunge pe piele sau haine, în timpul manipulării se spală locul atins cu multă apă, eventual apoi cu o soluție slabă de amoniac și iar cu multă apă. Cu olefinele dă esteri, iar cu hidrocarburile benzenice, derivați sulfonați.

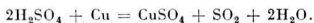
Acidul sulfuric este un acid bibazic puternic, disociind în două etape:



Treapta întâi de disociere este practic completă, chiar în soluții mai concentrate (soluții normale); treapta a doua are constanta de disociație $K = 1,29 \cdot 10^{-2}$, ceea ce duce la un grad de disociere de circa 2,5%.

Metalele mai electropozitive decît hidrogenul se dizolvă în acid sulfuric diluat cu degajare de hidrogen și formare de sulfați. De exemplu: Zn, Fe etc. Acidul sulfuric concentrat nu conține ioni de hidrogen și deci nu poate reacționa în felul acesta. În schimb, el poate oxida mai ales la cald anumite

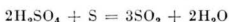
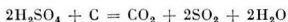
metale, chiar mai nobile, ca, de exemplu: Cu, Hg, Ag, cu care dă sulfatii respectivi, însă o parte a acidului se reduce în același timp pînă la SO_2 :



Numai aurul și platina sînt stabile față de acidul sulfuric la orice concentrații și orice temperaturi. Foarte important din punct de vedere practic e faptul că fierul nu e atacat de acidul sulfuric în concentrații de la 93% în sus. Fierul devine pasiv, lucru ce permite conservarea și transportul acidului sulfuric concentrat în vase (cisterne) de fier. Deosebit de rezistente sînt fontele silicioase.

Plumbul are o altă comportare. El nu este atacat de acidul sulfuric pînă la 80%, în schimb, la concentrații mai mari, și în special la cald, este atacat. Acest lucru se datorește faptului că în soluții sub 80% se formează un strat de sulfat de plumb insolubil, care protejează metalul de atac, mai departe, în schimb în acid mai concentrat acest strat protector e distrus prin formare de sulfat acid de plumb mai solubil.

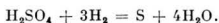
Și unele metaloide reduc acidul sulfuric concentrat la cald. Așa, de exemplu: carbonul, sulfurul, fosforul etc.:



După cum se vede din comportările de mai sus, acidul sulfuric concentrat este un oxidant destul de puternic, mai ales la cald, în timp ce acidul diluat nu are proprietăți oxidante. Această proprietate de oxidare s-a văzut și la halogeni, cînd acidul bromhidric și iodhidric erau oxidați pînă la halogeni liberi. La fel, hidrogenul sulfurat reducea acidul sulfuric, chiar la rece. De aceea, acidul sulfuric nu poate fi utilizat nici la prepararea și nici la uscarea acestor gaze.

Atunci cînd acționează ca oxidant, acidul sulfuric se reduce de obicei pînă la SO_2 . Dar cu reducători mai energici el poate fi redus și mai departe pînă la sulf și chiar la H_2S .

Astfel, trecîndu-se printr-un tub de porțelan înroșit un amestec de vapori de acid sulfuric și hidrogen, au loc reacțiile, după proporția în care se găsesc aceștia:



La temperaturi scăzute se obține hidrogen sulfurat:



Sărurile acidului sulfuric se numesc sulfați. Fiind un acid bibazic, dă două rinduri de săruri: sulfați normali sau neutri, de tipul: Me_2SO_4 și sulfați acizi sau bisulfați, de tipul: MeHSO_4 .

Sulfații se obțin prin variate metode:

— prin dizolvarea unui metal în acid sulfuric diluat sau concentrat, de exemplu: ZnSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 ;

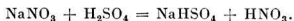
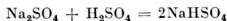
— prin neutralizarea acidului sulfuric cu o bază, de exemplu: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

— prin descompunerea sărurilor acizilor volatili cu acid sulfuric, de exemplu, carbonați, sulfiți, azotați, cloruri cu acid sulfuric;

— sulfații greu solubili, ca, de exemplu: BaSO_4 , PbSO_4 se obțin din soluțiile sărurilor solubile ale acestor metale, de exemplu, azotați cu acid sulfuric sau sulfați solubili.

Unele sulfuri sau sulfiți se oxidează încet în aer dînd sulfați.

Sulfații acizi se formează prin tratarea sulfaților neutri cu un exces de acid sau prin reacții de dublu schimb, ca, de exemplu: NaHSO_4 se obține fie din sulfat neutru și H_2SO_4 , fie din NaCl și acid sulfuric (la rece):



Sulfații sînt substanțe ce cristalizează bine, au gust sărat sau amar. Cristalizează din soluții cu apă de cristalizare. Fără apă cristalizează numai sulfați greu solubili. Greu solubili în apă sînt sulfații de plumb, mercurios și cei ai metalelor alcalino-pămîntoase (Ca, Sr, Ba). Ceilalți sulfați sînt relativ ușor solubili în apă.

Sulfații acizi sînt ușor solubili în apă.

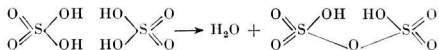
În ceea ce privește comportarea la încălzire, sulfații alcalini se topesc și fierb fără descompunere, în schimb sulfații acizi ai acestor metale dau prin topire pirosulfați. Sulfații metalelor alcalino-pămîntoase se descompun însă numai la temperaturi ridicate (1 000—1 500°). Sulfații metalelor grele se descompun dînd naștere și ei la oxizi ai metalelor și SO_3 , însă la temperaturi mai joase.

Acidul piro sulfuric sau acidul fumans. Am arătat că trioxidul de sulf se dizolvă în orice proporție în acid sulfuric; aceste amestecuri lichide se comportă ca niște soluții atît în privința proprietăților fizice (exemplu: tensiunea de vaporii), cît și în privința proprietăților chimice.

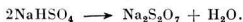
Trioxidul de sulf, dizolvat, poate fi scos din soluție prin încălzire. Chiar la rece, un acid sulfuric cu conținut de SO_3 fumegă la aer, datorită tocmai tensiunii de vaporizare a SO_3 . La încălzire, această tensiune crește pînă la fierbere. Un oleum cu un conținut de 63% SO_3 fierbe la 60°, iar unul cu 25% SO_3 fierbe la 125°, eliminînd SO_3 pînă cînd compoziția ajunge la acid sulfuric de 98,2%, care fierbe apoi constant la 338°C.

Amestecurile de $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ cu conținut de SO_3 de 25% și 60% au puncte de topire scăzute (eutectice). S-a constatat că cel mai ridicat punct de topire (+36°) îl are amestecul cu 54% SO_3 , care formează cristale incolore

ce corespund din punct de vedere chimic acidului piro-sulfuric $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Formal, acest acid poate fi considerat ca rezultând din două molecule de acid sulfuric, prin eliminarea unei molecule de apă:

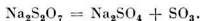


O combinație de acest fel nu se poate obține, cum arată reacția de mai sus. Acidul piro-sulfuric nu există ca atare decât în stare cristalizată. În schimb se pot prepara sărurile lui, piro-sulfatații, pornind de la sulfați acizi prin încălzire peste punctul lor de topire:



Acești piro-sulfatați (alcalini) sînt substanțe incolore ce trec iarăși în sulfați acizi, prin dizolvare în apă. Deci, în soluții apoase nu există un ion piro-sulfuric de forma $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$.

Prin încălzire puternică, piro-sulfatații se descompun și ei, dînd SO_3 și sulfat neutru:



Întrebuințările acidul sulfuric. Fiind un acid ieftin, puternic și greu volatil are numeroase întrebuințări. Putem spune că este cel mai întrebuințat acid. E folosit la fabricarea altor acizi (HCl , HNO_3 etc.); la fabricarea super-fosfaților (îngrășăminte chimice); la fabricarea sulfaților (de Na, NH_4 , Cu, Al etc.); la rafinarea produselor petroliere și a grăsimilor; în industria textilă și metalurgică; la umplerea acumulatorilor și în diverse industrii organice, ca, de exemplu: fabricarea materiilor explozibile, coloranți, medicamente și altele.

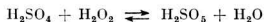
Sulfații au și ei numeroase aplicații, de care vom vorbi la metalul respectiv.

Acidul sulfuric fumans, oleumul, găsește întrebuințări în special în industriile organice (coloranți).

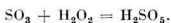
Peroxiacizii sulfului. Acidul monopersulfuric, H_2SO_5 și acidul dipersulfuric, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, pot fi considerați ca derivați ai apei oxigenate.

Acidul monopersulfuric a fost descoperit și preparat prin electroliza acidului sulfuric ca produs de descompunere a acidului peroxidisulfuric. Se obține cu atît mai ușor, cu cît este mai concentrat acidul sulfuric.

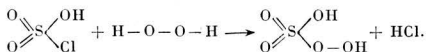
Se poate obține și din acid sulfuric și apă oxigenată:



sau prin acțiunea trioxidului de sulf asupra apei oxigenate:

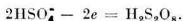


În stare pură, acest acid se poate obține din acid clorsulfonic și apă oxigenată:

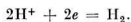


Reacția servește la lămurirea constituției acidului, deoarece grupa $\text{H}-\text{O}-\text{O}$ are o aciditate redusă.

Acidul dipersulfuric sau simplu persulfuric se prepară industrial prin electroliza acidului sulfuric în concentrație ceva mai mare ca 50%. În asemenea concentrație are loc, ca predominantă, disociația pînă la anioni de forma HSO_4^- , care la anod pierd electronul și trec în radicali liberi care se stabilizează prin dimerizare:

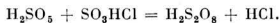


La catod are loc o degajare de hidrogen:

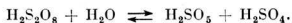


Separarea acidului peroxidisulfuric de acidul sulfuric se face ușor prin tratare cu hidroxid de bariu.

Acidul peroxidisulfuric se poate prepara, în stare pură, prin acțiunea acidului clorsulfonic asupra acidului peroximonosulfuric:



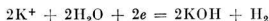
Se prezintă sub formă de cristale albe ce se topesc la 60° și este puțin stabil atît în stare solidă, cît și în soluție apoasă:



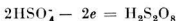
În soluție de acid sulfuric, la 100° , hidrolizează:



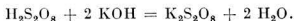
În practică se prepară mai comod, prin aceeași metodă, persulfați, săruri ale acidului persulfuric, în special persulfat de amoniu și potasiu. Se supune electrolizei o soluție concentrată de sulfat acid de potasiu sau de amoniu. La catod se degajă hidrogen și se formează KOH , iar la anod, acidul persulfuric, care apoi cu KOH formează persulfatul de potasiu. Electrozii sînt separați printr-o diafragmă de argilă. Procesul are loc după reacțiile: la catod:



la anod:



Prin agitația soluției, hidroxidul de potasiu reacționează cu acidul persulfuric, conform ecuației:

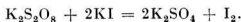


Persulfatul de potasiu, fiind mai puțin solubil în apă, se depune sub formă de cristale incolore.

Persulfatii sînt oxidanți puternici și sînt utilizați în acest scop. Sînt stabili și se pot păstra bine în stare uscată.

Sînt întrebuințați la fabricarea apei oxigenate, ca oxidanți și decoloranți, iar peroxidul de amoniu este folosit în fotografie pentru slăbirea clișeelelor prea expuse, deoarece oxidează granulele de argint.

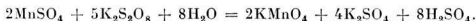
Peroxidisulfatul de potasiu pune în libertate iod dintr-o soluție diluată de iodură de potasiu:



Oxidează în mediu alcalin sărurile bivalente de plumb, cobalt, nichel, mangan, la oxizi superiori:



În prezența ionilor de argint (catalizator), sărurile de mangan sînt oxidate la permanganat:



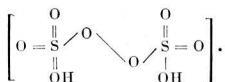
Sărurile de argint sînt oxidate la un peroxid de culoare neagră:



Soluțiile acidului peroxidisulfuric nu decolorează soluțiile apoase de permanganat și nu oxidează nici sărurile de crom și cele de titan.

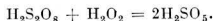
Constituția peroxidisulfurilor a fost stabilită atît prin metode de preparare și descompunere, cît și prin metode de determinare a greutății atomice, de măsurare a conductibilității electrice și prin determinarea structurii cristaline.

Structura acidului peroxidisulfuric este:



Acidul persulfuric liber este cristalin, incolor, higroscopic, se topește cu descompunere la 65°. Este puternic oxidant: carbonizează substanțele organice, ca: zahărul, hîrtia etc.

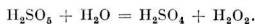
Acidul monopersulfuric se obține prin reacția dintre acidul persulfuric și apă oxigenată, după reacția:



Încă și mai comod, se poate obține oxidul monopersulfuric, în soluție, prin tratarea unui persulfat cu acid sulfuric. Acidul persulfuric pus în libertate suferă o hidroliză:



În soluție de acid sulfuric mai diluat se descompune și acidul monopersulfuric, cum s-a specificat înainte:



Acest fapt este utilizat în practică la prepararea apei oxigenate. În acest scop se supune electrolizei acid sulfuric concentrat, care dă acid persulfuric. Acesta apoi hidrolizează ca mai sus, formînd H_2O_2 . Prin distilare sub presiune scăzută, H_2O_2 se îndepărtează din sistem.

Acidul monopersulfuric se prezintă sub formă de cristale care se topesc la 45° și este stabil cîteva zile. În soluții diluate hidrolizează, procesul fiind accelerat de acidul sulfuric. În urma studiilor spectrelor Raman ale acidului anhidru, s-a văzut că este vorba de un pseudoacid, avînd hidrogenul legat neionic $\text{SO}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH})$. Nu s-a observat în spectru nici o oscilație datorită legăturii directe dintre sulf și hidrogen $\text{S}-\text{H}$.

Acest acid este încă și mai oxidant decît acidul persulfuric, reacțiile sale cu unele substanțe organice avînd loc cu explozie.

Sărurile lui sînt puțin stabile. Nu se cunosc în stare pură. În aceste săruri, acidul monopersulfuric funcționează ca un acid monobazic.

Sărurile lui sînt solubile, chiar și cea de bariu. Acidul monopersulfuric, fiind un oxidant puternic, pune iod în libertate, dintr-o soluție diluată de iodură de potasiu:

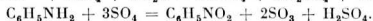
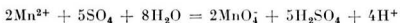


Peroxizii sulfului. Se cunosc doi peroxizi ai sulfului: S_2O_7 și SO_4 .

Heptoxidul de sulf $\text{S}_2\text{O}_7(\text{O}_2\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{SO}_2)$ a fost preparat de Berthelot, în anul 1878, supunînd descărcărilor electrice obscure un amestec de SO_2 sau SO_3 și oxigen în exces. Se poate prepara și prin acțiunea ozonului asupra SO_2 sau SO_3 .

Este un lichid uleios care la 0° se solidifică. În prezența apei se descompune cu degajare de oxigen, iar soluția apoasă este puternic oxidantă. După compoziția sa, ar trebui considerat ca anhidrida acidului peroxidisulfuric. Cercetările, făcute în 1928 în acest sens, au dus la un compus cu formula $\text{S}_3\text{O}_{11}(\text{S}_2\text{O}_7 \text{ și } \text{SO}_4)$ care ar putea fi considerat ca anhidrida mixtă a acidului mono- și peroxidisulfuric. Existența heptoxidului de sulf rămîne încă nerezolvată.

Tetroxidul de sulf, SO_4 . Existența sa a fost semnalată cu ocazia cercetărilor făcute în legătură cu acțiunea fluorului asupra ionilor SO_4^{2-} . În 1934 a fost preparat prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec de SO_2 și O_2 (1 : 10), la o presiune de 0,5 mm Hg și la temperatura aerului lichid. Produsul obținut este pur, iar din analiza sa (se adaugă KI și se titrează iodul pus în libertate, iar sulfitul se determină gravimetric) s-a găsit raportul de 1 : 1, deci are formula SO_4 , ceea ce este confirmat și prin măsurarea greutateii moleculare prin metoda crioscopică. Se topește la $+3^\circ$ cu descompunerea substanței; este un oxidant puternic, oxidează sărurile manganoase la permanganat și anilina la nitrobenzen:

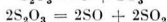


Tetroxidul se dizolvă în apă, în care apoi se descompune fără a da acid monopersulfuric.

În urma reacțiilor pe care le dă i s-a stabilit următoarea formulă structurală:



Sesquioxidul de sulf, S_2O_3 . Se știe de mult că sulful se dizolvă în trioxid de sulf lichid, cu formarea unei substanțe albastre-verzui, și i s-a stabilit și formula. Studiile au fost reluate și s-a văzut că produsul albastru-verzui rămâne în suspensie într-un exces de SO_3 ce poate fi separat prin decantare. Oxidul este stabil sub 15° , iar peste 40° are loc o descompunere după reacțiile:



În apă se descompune formînd sulf, acid sulfuros, acid sulfuric și acizii politionici. Nu este anhidrida acidului ditionos (hiposulfuros) cum s-ar părea după compoziție, iar structura sa ar fi următoarea:

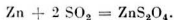


ACIZII OXIGENAȚI AI SULFULUI CONȚINÎND LEGĂTURA $TIO- : S-S$

Acești acizi conțin doi sau mai mulți atomi de sulf, legați între ei prin covalențe. Nu sînt stabili în stare pură. Se cunosc însă sărurile lor neutre: cele acide nu sînt stabile, întocmai ca și acizii.

Acidul ditionos (hidrosulfuros), $H_2S_2O_4$. Inițial i s-a atribuit formula sării de sodiu ($NaHSO_2$) și i s-a dat denumirea greșită de hidrosulfrit. După stabilirea adevăratei formule, i s-a dat denumirea improprie de hiposulfite care mai de grabă ar corespunde sulfoxilaților (Me_2SO_2). S-a adoptat în cele din urmă denumirea de ditioniți, deoarece fiecare atom de sulf din aceste

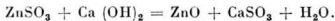
săruri are o valență inferioară sulfului din ditionați. Prin acțiunea zincului asupra unei soluții apoase de SO_2 se obține sarea de zinc a acidului ditionos, care apoi se usucă pe acid sulfuric concentrat:



Dacă lăsăm să acționeze zincul asupra unei soluții acide (deci hidrogen născind) de NaHSO_3 puternic răcite, se obține sarea de sodiu, hidrosulfitul de sodiu:



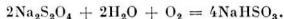
După îndepărtarea ionilor de zinc, prin precipitare cu NaOH și adăos de NaCl la soluție, se poate separa prin cristalizare o sare de compoziția $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Îndepărtarea sulfitului de zinc se poate face și cu lapte de var:



Hidrosulfitul de sodiu se mai poate obține și prin reducere catodică a NaHSO_3 , sau prin acțiunea Na metalic sau hidrura de sodiu, NaH asupra SO_2 :



Hidrosulfitul de sodiu este stabil numai în stare uscată, de aceea se deshidratează prin încălzire cu alcool. În stare umedă, se combină cu oxigenul din aer:



Dacă încălzirea se face cu apă, în absența aerului, are loc o disproporționare, o parte se transformă în tiosulfat, prin reducere, în timp ce cealaltă parte se oxidează la sulfit:

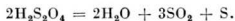


Soluțiile se stabilizează cu hidrochinonă.

Ditionitul de sodiu este un agent reducător foarte puternic (în soluție alcalină). Servește la analiza gazelor pentru absorbția oxigenului și în vopsitoria textilă, pentru reducerea unor coloranți, ca indigoul.

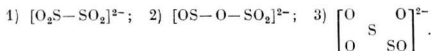
Acesta nu se fixează pe fibră, fiind insolubil, dar prin adăugare de ditionit în mediu alcalin este redus la leuco-derivatul său, albul de indigo, care prinde pe fibră, iar în urmă prin oxidare în aer se regenerează indigoul.

Acidulind o soluție de ditionit de sodiu, cu acid oxalic, aceasta se colorează în galben-portocaliu, probabil se formează acidul ditionos instabil, iar apoi se descompune după reacția:



Prin acțiunea formaldehidei asupra ditionitului de sodiu se formează rongalita (v. acidul sulfoxilic).

La fel ca hidrosulfitul de sodiu se cunosc și alte săruri ale acidului hidrosulfuros. Toate sînt incolor, cristalizează bine și sînt solubile în apă, cu excepția sării de calciu (CaS_2O_4). Toate sînt reducătoare. Sînt stabile numai în stare anhidră. Acidul liber care se obține din săruri cu acizi mai tari este extrem de instabil, se descompune în SO_2 și S pe măsură ce se formează. Este un acid de tărie mijlocie și după cît se pare are formula structurală după următoarele formulări posibile:



Acidul tiosulfuric, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Acest acid se poate considera ca rezultînd din acidul sulfuric prin înlocuirea unui atom de oxigen cu un atom de sulf:



Bineînțeles că nu se obține așa; acidul tiosulfuric nu a putut fi preparat în stare pură, deoarece este instabil și chiar în soluție apoasă se descompune. Tratînd un tiosulfat cu acid mai puternic, după un timp soluția se tulbură, în urma separării de sulf și în același timp se degajează SO_2 :



Spre deosebire de acid, sărurile lui, tiosulfații, sînt stabile și se pot obține prin mai multe metode:

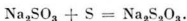
1) prin fierberea unei soluții de sulfat alcalin cu sulf, în absență de aer și apoi concentrînd soluția respectivă:



2) prin oxidarea polisulfurilor la aer:

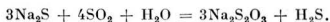


3) prin fierberea sau topirea unui amestec de sulf cu hidroxid alcalin (sau carbonat), cînd se obține un amestec de tiosulfat și sulfură. Reacția are loc în etape care se pot formula:



Totuși, din cauza sulfului care trebuie să se găsească în exces, se formează și polisulfuri alcaline care dau soluției o colorație galbenă. Pentru distrugerea lor și trecerea în tiosulfați se introduce în soluție SO_2 , pînă la decolorarea ei;

4) prin acțiunea SO_2 asupra soluțiilor de sulfuri alcaline, cum s-a arătat la punctul 3. Se folosesc apele mume de la fabricarea sulfurii de sodiu:



Dacă soluția este alcalinizată cu NaOH, este fixat și hidrogenul sulfurat sub formă de tiosulfat, conform reacției:



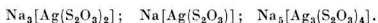
5) din sulfură acidă de potasiu și sulfid acid:



6) se mai poate obține ca produs secundar la fabricarea coloranților de sulf. Metodele 1, 4, 6 sînt metode industriale de obținere a tiosulfatilor. Se cunosc numai tiosulfati neutri. Majoritatea sînt solubili în apă; mai greu solubili sînt tiosulfatii de plumb, argint, bariu și talii monovalent. Tiosulfatii solubili în apă cristalizează bine și în general conțin apă de cristalizare, de exemplu: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Tiosulfatul de sodiu, cea mai importantă sare a acidului tiosulfuric, se numește, defectuos în practică, și hiposulfid de sodiu. Dă cristale monoclinice, care se topesc la $48^\circ,5$ în apa de cristalizare, dînd topituri ce prezintă fenomenul de subrăcire.

Soluția de tiosulfat de sodiu dizolvă ușor halogenurile de argint, dînd complecșii solubili de forma:



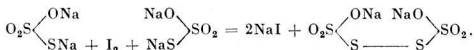
Din acest motiv se întrebuițează în fotografie, sub numele de „fixator”, pentru dizolvarea halogenurilor de argint rămase neatacate pe plăcile sau filmele fotografice, după expunerea și dezvoltarea lor.

Oxidantii puternici, ca: acidul azotic, clorul, bromul, acidul hipocloros, îl oxidează pînă la sulfat; de exemplu:



Datorită acestor proprietăți reducătoare, tiosulfatul găsește întrebuințări ca „Anticlor” pentru îndepărtarea ultimelor urme de clor din țesăturile albe cu clor.

Oxidantii mai slabi, cum sînt sărurile cuprice, ferice și în special iodul, oxidează tiosulfatul numai pînă la tetratona de sodiu:



Această reacție din urmă este legată de o decolorare a soluției de iod și este mult utilizată în chimia analitică pentru determinarea oxidanților. Este una din metodele precise de analiză volumetrică, formînd capitolul numit iodometria.

Acidul ditionic, $H_2S_2O_6$. Acest acid a fost socotit multă vreme ca făcând parte din seria acizilor politionici. Însă nu se găsește între produsele de formare ale acizilor politionici; comportarea lui chimică diferă mult de aceștia.

Acidul liber se obține în mod obișnuit din sarea de bariu cu acid sulfuric în cantitate corespunzătoare:



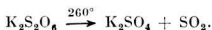
Acidul ditionic nu este stabil decît în soluție apoasă. Încercînd să concentrăm această soluție, acidul ditionic se descompune:



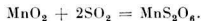
Acidul ditionic este mult mai stabil față de oxidanți decît acizii politionici. Permanganatul de potasiu, apa de clor, acidul azotic n-au acțiune asupra sa la rece.

În general, sărurile cristalizează bine și sînt ușor solubile în apă. La încălzire se descompun în sulfați și SO_2 . Totodată apar proprietățile reducătoare ale SO_2 . Se cunosc numai sărurile neutre.

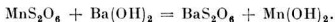
Soluțiile apoase ale ditionaților alcalini și alcalino-pămîntoși sînt cele mai stabile. Nu se descompun nici chiar la fierbere, ci numai la temperaturi ridicate:



Pentru obținerea acestor săruri se pleacă de la o suspensie în apă de bioxid de mangan hidratat, în care se introduce un curent de SO_2 . Bioxidul de sulf este oxidat la sarea de mangan a acidului ditionic:



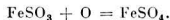
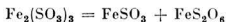
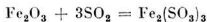
Prin precipitarea manganului cu $Ba(OH)_2$, se separă din soluție prin concentrare cristale incolore de $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$:



Excesul de $Ba(OH)_2$ se precipită cu un curent de CO_2 și se îndepărtează prin filtrare.

Se poate întrebuința și un oxidant mai blînd, în locul bioxidului de mangan, cum ar fi oxidul feric hidratat.

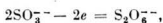
În acest caz se obține: ditionat de fier, sulfit și sulfat feros:



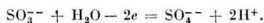
Ditionatul de sodiu se obține prin oxidarea tiosulfatului cu apă oxigenată, sau prin oxidarea anodică a sulfidului acid de sodiu, în soluție concentrată:



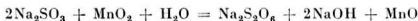
sau prin oxidarea anodică a sulfiților:



cînd rezultă și sulfat:



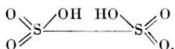
Ditioniții alcalini se obțin și prin oxidarea sulfiților alcalini, cu oxizi hidratați, cum ar fi: $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ etc. Acești oxidanți rămîn în suspensie în soluție apoasă și au o acțiune mai blîndă:



sau



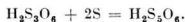
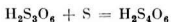
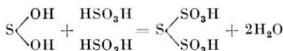
În ceea ce privește constituția acidului ditionic și a sărurilor lui, aceasta a fost dată pentru prima dată de către Mendeleev (1870):



Acidul ar apărea ca și cînd ar proveni de la acidul sulfuric, prin unirea a doi radicali sulfurici $\text{—SO}_2(\text{OH})$. Această explicație a fost verificată prin exprimarea cu ajutorul teoriei combinațiilor complexe a lui Werner și stabilită definitiv în urma determinărilor roentgenografice a structurii sării de cesiu $\text{Cs}_2(\text{S}_2\text{O}_6)$, precum și din măsurători magneto-chimice.

Acizii politionici, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$. Acizii politionici în care $n = 3 \dots 6$ se obțin prin introducerea unui curent de hidrogen sulfurat într-o soluție apoasă de bioxid de sulf. În afară de acești acizi, soluția mai conține și sulf în stare coloidală.

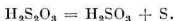
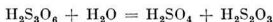
Se formează probabil și acid sulfoxilic, în fază intermediară, care cu excesul de acid sulfuros ar da acid tritionic și care mai departe cu sulful rezultat din reacție ar duce la acid tetra- și pentationic:



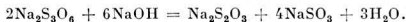
Soluția se poate concentra mult prin evaporare, fără însă a putea obține acizii anhidri. Soluția aceasta este deosebit de bogată în acizi tetra- și pentationici. Acidul ditionic nu face parte din această grupă, deoarece nu reacționează cu sulf spre a da acizi politionici superiori.

Toți acizii politionici sînt relativ puțin stabili, descompunându-se în H_2SO_4 , SO_2 și S amorf. În schimb, sărurile sînt mai stabile și se pot obține prin diferite metode, în stare pură, de exemplu, tetratonatul de sodiu din tiosulfatul de sodiu cu I_2 .

Politionații se descompun prin ședere și în soluție acidă, dînd acid sulfuric, acid sulfuros și sulf:

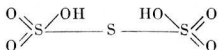


Descompunerea are loc și mai ușor în soluție alcalină, formîndu-se tiosulfat și sulfat:



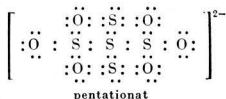
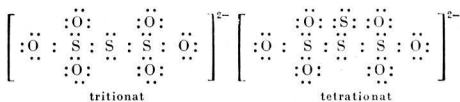
La fel se descompun și politionații superiori.

Acești acizi și sărurile lor au structură analogă, avînd atomii de sulf legați în lanț. De exemplu, acidul tritionic are următoarea structură:

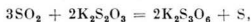


Există dovezi asupra posibilității de formare a politionaților, în care $n > 6$.

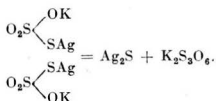
Structura tritionaților a fost determinată cu ajutorul razelor X, iar structura tetra-, penta- și hexationaților ar proveni prin aditia de atomi de sulf la electronii neparticipanți ai sulfului din tritionați.



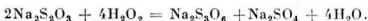
Tritionați. Tritionatul de potasiu se poate obține fie prin acțiunea bioxidului de sulf, asupra tiosulfatului de potasiu:



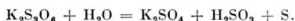
fie prin descompunerea la căldură a tiosulfatilor de argint și potasiu:



Tritionatul de sodiu se obține prin acțiunea apei oxigenate sau a peroxisulfatilor asupra soluțiilor de tiosulfat de sodiu și este singura metodă de preparare:

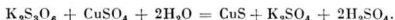


Tritioniții sînt instabili în soluție apoasă, descompunîndu-se cu timpul:

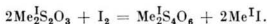


Oxidantii îl transformă la rece în sulfati. Prin tratarea sării de potasiu cu acid fluorhidric, tartric sau percloric se obține acidul tritionic.

Reacția de identificare a tritionaților este cu sulfat de cupru la fierbere:

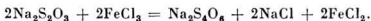


Tetrationați. Se obțin atît cei de sodiu, cît și cei de potasiu, prin acțiunea iodului asupra tiosulfatilor:

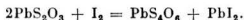


Se lucrează în felul următor: se adaugă în picătură o soluție de tiosulfat la o soluție răcită de iod în alcool, pînă la persistența unei culori gălbui. Tetracionatul care cristalizează e filtrat, spălat cu alcool, dizolvat în apă, reprecipitat cu alcool și uscat pe acid sulfuric concentrat.

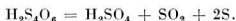
O altă metodă de obținere a tetracionaților este prin oxidarea cu clorură ferică a tiosulfatilor:



Se poate obține și tetracionatul de plumb din tiosulfat de sodiu și acetat de plumb (cînd se formează tiosulfatul de plumb), prin tratare cu iod:



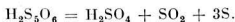
Tratînd soluția de tetrataionat de plumb cu acid sulfuric diluat, precipită sulfatul de plumb care se filtrează, iar soluția rămasă de acid tetrataionic poate fi concentrată prin evaporare pînă la o limită, după care se descompune:



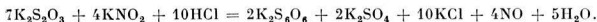
Soluțiile de tetrataionați sînt stabile la rece; prin fierbere sau tratare cu oxidanți energici, ca: permanganatul de potasiu, apa de clor, trec în sulfați.

Pentationați. Tratînd un amestec de acizi politionici cu acetat de potasiu și evaporînd soluția, va cristaliza din apa caldă tetra- și pentationatul de potasiu. Tetra- și pentationații se separă între ei prin flotare într-un amestec de xilen și bromoform (pentationatul plutește, tetrataionatul se lasă la fund).

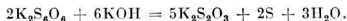
Pentationatul de potasiu, tratat cu acid tartric, dă acidul pentationic liber, stabil numai în soluție și care prin încălzire se descompune:



Hexationați. Au fost obținuți prin tratarea tiosulfatului de potasiu la -10° , cu azotit de potasiu în soluție de acid clorhidric:

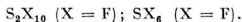
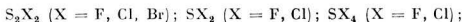


Oxizii de azot se îndepărtează printr-un curent de aer, iar clorura și sulfatul de potasiu cristalizează la această temperatură joasă, putînd fi astfel separați. Soluția rămasă se concentrează sub presiune redusă, cînd cristalizează hexationatul de potasiu, relativ stabil în stare solidă, instabil în soluție apoasă și mai ales alcalinizată:

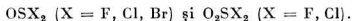


COMBINAȚIILE SULFULUI CU HALOGENII

Sulfur formează o serie de combinații cu halogenii, ca:

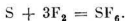


Formează și combinații oxihalogenate de tipurile:



Cu iodul, după cum se vede, nu dă nici o combinație. Halogenurile sînt combinații covalente, gazoase sau lichide, care se descompun în apă cu excepția fluorurilor.

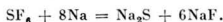
Fluoruri. *Hexafluorura*, SF_6 . Hexafluorura este combinația cea mai importantă din această clasă. A fost obținută prin acțiunea fluorului asupra sulfurii, reacția fiind puternic exotermă:



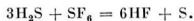
Este un gaz incolor, inodor, mai solubil în alcool decât în apă, se poate solidifica și se topește la -56° .

Este indiferentă din punct de vedere chimic, ceea ce o apropie de azot în comportarea sa. Astfel nu reacționează cu hidrogenul și oxigenul la încălzire, nu este descompusă de alcaliile topite și nu atacă la cald argintul, cuprul.

Sodiul nu reacționează nici topit într-un curent de F_6S , decât la punctul de fierbere când dă sulfură și fluorură:



La cald reacționează și hidrogenul sulfurat:



Această combinație este importantă, căci dovedește hexavalența sulfurului. Stabilitatea ei mare se datorește păturii de 12 electroni cu care este înconjurat atomul de sulf, fluorul fiind legat de S covalent în mod normal.

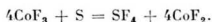
Pentafluorura de sulf, S_2F_{10} . Pentafluorura de sulf a fost preparată prin distilarea fracționată a produsului mai puțin volatil, obținut prin acțiunea fluorului asupra sulfurului, deci ca un produs secundar la obținerea hexafluorurilor. Combinația fierbe la $+29^{\circ}$ și se solidifică la -92° .

În urma determinărilor densităților de vapori, i s-a atribuit formula S_2F_{10} .

Combinația este destul de stabilă, însă nu în măsura în care este hexafluorura. Stabilă la acțiunea apei și a soluțiilor alcaline, este descompusă de alcalii topite și atacă la cald Hg, Cu, Na, Fe, chiar Pt.

FF FF
F: S: S: F
FF FF Din configurația electronică se vede că cei 2 atomi de sulf sint legați normal printr-o covalență.

Tetrafluorura de sulf, SF_4 . A fost obținută din fluorură cobaltică și sulf, la încălzire:



Este un gaz care se licheface la -40° și se solidifică la -124° .

Bifluorura de sulf, SF_2 . Bifluorura de sulf se obține tot la cald din fluoruri metalice și sulf.

Monofluorura de sulf, S_2F_2 . Monofluorura de sulf se părea că a fost obținută prin încălzirea la 120° în vid a fluorurii mercurioase sau de argint cu sulf:



Este un gaz ce fierbe la -38° și se solidifică la $-120^{\circ},5$, instabil în aer umed și apă.

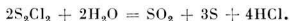
În urma unor cercetări s-a ajuns la concluzia că prin încălzirea fluorurilor metalice cu sulf iau naștere fluoruri inferioare și hexafluorură, iar produșii

SF_2 și S_2F_2 nu au putut fi izolați în stare pură, neavînd deocamdată rezultate certe în această direcție.

Cloruri. *Monoclorura de sulf*, S_2Cl_2 Monoclorura de sulf preparată prin acțiunea unui curent de clor asupra sulfului topit:



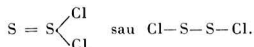
este un lichid galben-portocaliu cu miros neplăcut, lacrimogen și înțepător cu punct de fierbere la 137° și de solidificare $-76^\circ,8$. Apa o descompune cu formare de SO_2 și S secundar, formîndu-se și acizii politionici și tiosulfurici:



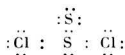
Monoclorura de sulf mai poate fi obținută și ca produs secundar la fabricarea tetraclorurii de carbon.

Ea are o serie de întrebunțări: deoarece dizolvă săruri metalice și mulți compuși organici este folosită ca solvent la determinarea greutateii moleculare a acestora, prin metoda crioscopică sau ebulioscopică. Tot ca solvent este întrebunțată și în industria vulcanizării cauciucului, deoarece dizolvă bine sulful. Faptul că se descompune la temperatură ridicată, cu formare de sulf și clor, o face să fie întrebunțată ca agent clorurant, în chimia preparativă. Clorurile anhidre ale B, Si, Al, Ti se obțin din oxizii acestora peste care se trece un curent de S_2Cl_2 la $500-600^\circ$. În chimia organică se întrebunțează, de asemenea, ca agent clorurant.

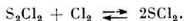
Formula brută S_2Cl_2 i s-a stabilit în urma determinării densității de vapori. Din reacțiile pe care le dă, s-a tras concluzia că ar avea constituția:



În urma studierii spectrelor de absorbție ale combinațiilor S_2Cl_2 și SOCl_2 , precum și din spectrul Raman, i s-a atribuit structura electronică:

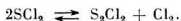


Biclorura de sulf, SCl_2 . Biclorura de sulf se obține trecînd un curent de clor prin monoclorura de sulf la 0° . Are loc o trecere a culorii galbene în roșu-brun, deoarece la început clorul se dizolvă și abia mai târziu reacționează cu monoclorura:

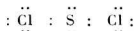


Reacția are loc cu contracție de volum, maximă pentru raportul echimolecular al substanțelor care reacționează. Este un lichid roșu-brun, care fierbe la 59° și are densitatea 1,62 (la 15°).

După unii, la temperatura ordinară ar fi disociată cam 16%:



Configurația electronică a biclorurii este

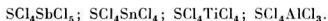


Tetraclorura de sulf, SCl_4 . Tetraclorura de sulf a fost obținută din clor lichid și mono- sau biclorură de sulf. Este stabilă numai la temperaturi joase și se prezintă sub formă de cristale galbene ce se topesc la -30° .

La temperatura camerei este complet descompusă în SCl_2 și Cl_2 ; apa o descompune de asemenea:



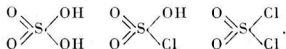
Se stabilizează prin formarea combinațiilor duble, ca:



Instabilitatea sa e explicată prin structura sa electronică în care numai 2 atomi sînt legați prin covalență, ceilalți doi fiind legați mult mai slab prin legături monoelectronice.

Bromuri. Dintre bromuri se cunoaște doar monobromura S_2Br_2 . Se obține prin încălzirea sulfului cu brom în tub închis. Este un lichid roșu, cu densitatea 2,635 (23°) care fierbe la 57° (pres. 0,28 mm) și se solidifică la -46° .

Oxihalogenuri. Considerînd formula dezvoltată a acidului sulfuric, în mod teoretic putem să înlocuim una sau ambele grupe oxidril cu elemente halogene, căpătînd halogenurile acidului sulfuric, de exemplu:



Se cunosc derivații cu clor și fluor. Cei cu brom și iod nu se cunosc.

Fluorura de tionil, OSF_2 . Fluorura de tionil se poate prepara prin acțiunea clorurii de tionil asupra AsF_3 la încălzire. Rezultă un gaz incolor, care fierbe la -30° și se solidifică la -110° .

Configurația electronică $\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{F}}: \ddot{\text{S}}: \ddot{\text{F}}: \end{array}$ o indică ca provenind de la bifluorură prin adăugarea unui atom de oxigen la o pereche de electroni neparticipanți ai sulfului.

Fluorura de sulfuril, O_2SF_2 . Fluorura de sulfuril se obține prin unirea directă a bioxidului de sulf cu fluorul, ca și din descompunerea termică a fluosulfonatului de bari:



$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}: \\ :\text{F}:\ddot{\text{S}}:\ddot{\text{F}}: \\ :\text{O}: \end{array}$
 Este un gaz incolor, fără miros, stabil pînă la 400°; apa îl descompune lent, iar hidroxizii alcalini rapid. Are punctul de lichefiere —52° și cel de solidificare —120°. Stabilitatea sa se explică prin configurația electronică, fluorura de sulfură provenind de la bifluorură prin adăugarea la cele două perechi de electroni neparticipanți ai sulfului a doi atomi de oxigen.

Acidul fluosulfonic, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$. Acidul fluosulfonic se poate obține prin unirea directă a trioxidului de sulf cu acid fluorhidric sau încălzind fluorura de calciu cu acid sulfuric fumans ce conține 60% SO_3 . Se poate prepara și prin acțiunea acidului sulfuric fumans asupra fluorurii acide de potasiu.

Este un lichid incolor, ce fierbe la 162°,6. Este foarte stabil, nu se descompune nici la 900° și din această cauză este întrebuințat adesea în locul acidului clorsulfonic. Apa îl descompune treptat după reacția:



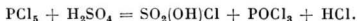
Tratat cu NaCl dă sarea de sodiu respectivă:



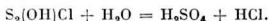
Acidul clorsulfuric, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Acidul clorsulfuric se obține prin trecerea unui curent de HCl gazos uscat prin oleum (acid sulfuric + SO_3):



Se poate prepara și prin acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra acidului sulfuric concentrat:

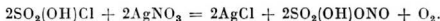


Este un lichid incolor ce fumegă puternic la aer, fierbe la 155° cu descompunere parțială. Reacționează violent cu apa, dînd acid sulfuric și acid clorhidric:



La temperatura de 170—190° se descompune în SO_2Cl_2 și H_2SO_4 , iar la temperaturi mai ridicate în Cl_2 , SO_2 și H_2O .

Cu azotatul de argint reacționează puternic, dînd acid nitrozilsulfuric:



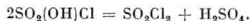
Cu substanțele organice reacționează dînd sulfoacizi sau sulfocloruri, după condițiile în care se lucrează.

Este întrebuințat ca fumigen și în unele sinteze organice.

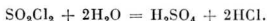
Clorura de sulfură, SO_2Cl_2 . Clorura de sulfură se prepară prin trecerea unui amestec de SO_2 și Cl_2 peste catalizatori (camfor sau cărbune activ) sau prin expunerea la lumină a acestui amestec:



Se mai obține și prin încălzirea la 180° a acidului clorsulfonic, în tub închis:



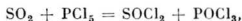
Clorura de sulfură se prezintă ca un lichid uleios incolor, cu punctul de fierbere la 69° . Are un miros pătrunzător și este insolubilă în apă, de aceea nu reacționează cu apa decât foarte încet. În schimb, la cald apa o distruge:



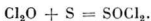
La temperaturi ridicate se descompune în bioxid de sulf și clor. Este un bun solvent pentru multe combinații organice și anorganice. Este utilizat în chimia organică drept clorurant, fiind mai ieftin ca pentaclorura de fosfor, cit și ca agent de sulfonare.

Dacă în locul acidului sulfuric avem acid sulfuros, atunci putem imagina și aici o serie de derivați halogenați. Se cunosc derivați dihalogenați cu: clor, brom și fluor. Dintre aceștia, cel mai important este *clorura de tionil*, SOCl_2 .

Se prepară din SO_2 cu PCl_5 , după reacția:



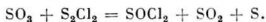
sau prin acțiunea Cl_2O asupra sulfului:



Se prepară și prin reacția dintre fosgen și bioxid de sulf:

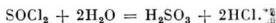


Prepararea industrială a clorurii de tionil se bazează pe reacția între trioxidul de sulf și mono- sau biclorura de sulf:



Sulful din ultima reacție se poate transforma în SCl_2 , trecind peste el un curent de clor.

Este un lichid incolor, cu miros puternic, fierbe la 76° , $d = 1,677$. Sub acțiunea apei se descompune complet, cu formare de acid sulfuros și clorhidric:

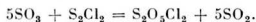


Peste 76° se descompune în bioxid de sulf, clor și monoclorură de sulf.

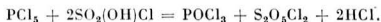
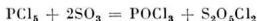
Se utilizează în industrie și laborator pentru prepararea clorurilor acizilor organici, coloranți, medicamente etc.

Fluoclorura de sulfură, SO_2ClF . Fluoclorura de sulfură a fost obținută prin reacția dintre SO_2Cl_2 și SbF_3 în prezența SbCl_5 . E un gaz incolor care se licheface la $+7^\circ,1$ și se solidifică la $-124^\circ,7$.

Clorura de pirosulfuril, $S_2O_5Cl_2$. Clorura de pirosulfuril se obține prin reacția dintre trioxidul de sulf și clorură de tionil sau monoclorură de sulf:



Se obține și din trioxid de sulf și pentaclorură de fosfor sau din acid clorosulfonic și pentaclorură de fosfor:



Se mai poate prepara și din trioxid de sulf și tetraclorură de carbon:



Este un lichid incolor cu densitatea 1,844 și punct de fierbere 153° . Apa îl descompune lent:

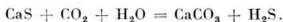


Bromura de tionil, $OSBr_2$. Bromura de tionil se obține din acid bromhidric gazos și clorura de tionil. Este un lichid puțin stabil, de culoare galbenă-roșie, cu densitatea 2,61(0°) și punct de fierbere 59° .

Ciclul sulfurului în natură. Numai puține combinații ale sulfurului din cele studiate au o existență durabilă în condițiile normale. În natură, majoritatea sulfurului se găsește sub formă de sulfuri, sulfați și mai puțin sulf liber. Temperaturar și întâmplător avem formații de hidrogen sulfurat și bioxid de sulf.

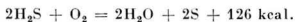
În condițiile existente în epocile geologice de formare a scoarței pământului se pare că posibilitățile de reacție erau și mai limitate. Temperatura ridicată și prezența în atmosferă a gazelor reducătoare (H_2 , CO vapori de metale) au făcut ca sulfurul să dea un singur tip de combinații, și anume: sulfurile. În momentul apariției pe suprafața pământului a apei lichide, tot sulfurul era legat sub formă de sulfuri.

Sub acțiunea apei și CO_2 , sulfurile în special cele de la suprafață au suferit transformări de tipul:

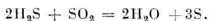


Hidrogenul sulfurat, produs, devine apoi materia primă de bază pentru transformările ulterioare ale sulfurului pe suprafața pământului.

După cum știm, hidrogenul sulfurat se oxidează în aer, punând în libertate sulf elementar. Acțiunea de oxidare are loc mai ales în prezența sulfobacteriilor, care iau energia necesară vieții din reacția exotermă, ce are loc:

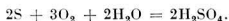


Sulfurul pus în libertate este acumulat în corpul acestor bacterii. Procesul e important pentru că consumă hidrogenul sulfurat liber, care este dăunător pentru plante și animale. În vulcani, procesul de oxidare a hidrogenului sulfurat are loc altfel:

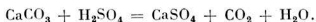


Dacă procesul are loc în absența oxigenului din aer, în timp îndelungat, se produc depuneri de sulf, care formează zăcămintele de sulf elementar existente astăzi.

În prezență de oxigen și umiditate, sulfurul în natură se oxidează pînă la acidul sulfuric:



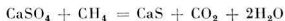
La fel se oxidează și sulfurul liber acumulat de sulfobacterii. În natură nu se formează acid sulfuros, deoarece acesta se oxidează rapid mai departe în acid sulfuric. Acidul sulfuric reacționează imediat cu diferite săruri, dînd naștere la sulfați, ca, de exemplu:



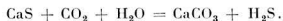
Sulfații sînt parțial solubili în apă și transportați final în mări și oceane. Prin secarea acestora în timpurile geologice s-au depus fie alături de sare, fie izolat, cum e cazul gipsului: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Deci vedem că sulfurile care iau naștere în condițiile existente în momentul formării scoarței pămîntului, trec treptat și progresiv în sulfați, substanțe stabile în condițiile ulterioare și în cele de azi.

Însă acest proces de transformare a sulfurilor în sulfați este oarecum compensat (nu cantitativ) de procese reducătoare ce au loc în natură, cînd sulfații trec în H_2S sau sulfuri. Sulfații depuși în scoarța pămîntului ajung prin mișcările tectonice la adîncimi mari, unde sub acțiunea temperaturii ridicate și a substanțelor organice existente dau naștere la reacții de reducere. Ca tip de substanță organică dăm pe cea mai simplă, metanul, CH_4 :



și care apoi:



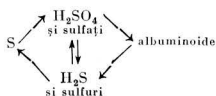
Hidrogenul sulfurat pus în libertate iese din scoarța pămîntului, ca atare, sau dizolvat în apele minerale sulfuroase.

Procese reducătoare ale sulfaților au loc și altfel. Așa, de exemplu, sub acțiunea bacteriilor substanțele organice putrezesc și dau hidrogen sulfurat. Cînd procesul are loc sub un strat de apă, ce conține sulfați în soluție, cum e cazul specific în Marea Neagră, tot timpul din adîncime se degajează H_2S . Aceasta însă nu poate ieși pînă la suprafață, deoarece pe la 180 m întilnește oxigen venind de la suprafață și este oxidat. Oxidarea se face și sub acțiunea

sulfobacteriilor care trăiesc la acel nivel. Așa se explică de ce subnivelul de 180 m, în Marea Neagră nu pot trăi viețuitoare ce consumă oxigen pe de o parte din lipsă de oxigen, pe de altă parte din cauza toxicității hidrogenului sulfurat.

Sulfatii din sol suferă și ei reduceri, însă pe altă cale. Din sol, sulfatii trec în plante, unde suferă transformări chimice, în urma cărora se nasc substanțe albuminoide care conțin sulf. Aceste substanțe sînt luate de animalele ierbivore și apoi de cele carnivore. Prin moartea organismelor animale și vegetale, substanțele albuminoide se descompun, punînd sulful în libertate sub formă de H_2S (este cel care comunică în parte mirosul specific putrezirilor). Hidrogenul sulfurat pus în libertate reîntră în circuit.

Întreg acest ciclu se poate reprezenta prin schema următoare.



Am spus că procesele reducătoare nu compensează cantitativ procesele oxidative ale sulfului în natură. Noi și noi cantități de sulfuri sînt oxidate mereu la sulfati. La aceasta se mai adaugă și acțiunea conștientă a omului, care transformă sulfurile în metale și în acid sulfuric sau sulfati care se întorc, deci în natură sub formă oxidată. Ca atare, procesul de transformare a sulfului nu este un ciclu închis, ci un proces progresiv de oxidare a sulfului în sulfati, substanțe care în condițiile existente azi pe scoarța pămîntului sînt cele mai stabile.

SELENIUL, Se

Greutatea atomică 78,96; număr de ordine 34; valența 2,4,6

Istoric. A fost descoperit de către Berzelius în noroiul camerelor de plumb de la fabricarea acidului sulfuric, sub forma unei mase brun-roșietice. După ce inițial îl considerase ca fiind elementul telur, a ajuns la concluzia că este vorba de un nou element căruia i-a dat numele de selen (cuvîntul grecesc == = lună).

Stare naturală. N-a fost observat în spectrul soarelui sau al stelelor, în schimb se găsește în cantități mici în meteoriți. În stare nativă s-a găsit în Utah, Colorado, Arizona, Boemia. Se găsește alături de sulf elementar, de proveniență vulcanică, acesta avînd în insulele Lipare 0,22—0,28% Se, în Havai, 0,14% Se etc. Însoteste dispersat mineralele sulfuroase, ca: pirite, calcopirite, galene, blende, molibdenite etc. Se mai găsește în mineralele de telur, fier, mangan, fosfați. Sub formă de seleniuri metalice se găsește în cantități mult mai mici decît a telururilor. Așa sînt minerale ca: clauthalit, $PbSe$, klockmannit, $CuSe$, berzelianit, Cu_2Se și mai rar tiemannit, $HgSe$, naumanit, Ag_2Se , eukairit, $(Cu, Ag)_2Se$, guanajuatit, Bi_2Se_3 și Bi_2S_3 .

sau $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$. În diferite soluri, cum sînt cele din Colorado, se găsește în cantități mici, generînd o vegetație toxică. Tot în cantități mici se găsește și în apa mărilor, în apele minerale de la Karlovy-Vary, la Roche-Passay etc.

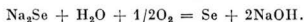
Seleniul se găsește în scoarța pămîntului în cantitate de $10^{-50}\%$, însoțind sulfurile. La prăjirea acestora seleniul trece în bioxid de SeO_2 , care e antrenat cu gazele de prăjire și sub acțiunea reducătoare a SO_2 se depune ca seleniu elementar roșu, în conducte, în camerele de desprăfuire, în turnuri de spălare etc. Deci, sursa de bază pentru obținerea seleniului sînt deșeurile de la industria acidului sulfuric. Se mai obține și din reziduurile de la prelucrarea minereurilor de plumb și zinc, ca a noroaielei formate la rafinarea electrolică a cuprului și în nămolurile de la cianurarea minereurilor de aur și argint.

Dat fiind întrebuintările mai reduse ale acestui element, nu se face o extragere directă a lui, ci așa cum s-a arătat, rezultă ca produs secundar în unele industrii.

Preparare. Pentru prepararea sa industrială se utilizează, din ce în ce mai mult nămolul anodic de la rafinarea cuprului, care conține seleniul sub formă de seleniură, alături de metalele nobile. Dezagregarea și îmbogățirea se face fie pe cale uscată, fie pe cale umedă, și adesea combinat, bazîndu-se pe ușoara volatilitate a seleniului și bioxidului de seleniu, ca și pe ușurința de oxidare și reducere a acestora. În vechile metode, oxidarea era oprită la selenit, pe cînd astăzi se obțin alături de seleniți alcalini și seleniați, rezultați în urma oxidării materialelor brute, prin prăjire oxidativă sau topire cu carbonat și azotat sau alte substanțe oxidante. Selenitul Na_2SeO_4 și selenitul Na_2SeO_3 se extrag din produsul de topire cu apă caldă, iar soluția se purifică prin filtrare, se evaporă la uscare și se topește încă o dată după ce se amestecă cu un reducător, cel mai adesea cu cărbune de lemn. Seleniții și seleniații sînt reduși la seleniură de sodiu, Na_2Se , care se extrage cu apă, în absența aerului. Din soluția filtrată, cu ajutorul unui curent de aer, se separă seleniul în modifiacă cenusie-neagră.

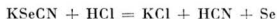
Seleniul brut se purifică din nou, printr-un nou proces de topire cu hidroxid de sodiu și cărbune de lemn. Din nou topitura se dizolvă, se filtrează și se precipită seleniul prin injectarea unui curent de aer. În soluție rămîn impuritățile de SiO_2 , Al_2O_3 , Pb . Micile cantități de $\text{Al}(\text{OH})_3$ și $\text{Fe}(\text{OH})_3$, care precipită, se îndepărtează prin spălare cu acid diluat, iar seleniul obținut este de 99,8%.

Reacțiile de purificare sînt:

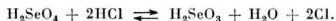


Din nămolul din turnul Glover, sau al camerelor de plumb, seleniul se extrage pe cale umedă, prin dezagregare la $70-100^\circ$ cu HNO_3 și H_2SO_4 , NaNO_3 și H_2SO_4 , H_2SO_4 oleum, H_2SO_4 și $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (sau clorat de potasiu sau piroluzită). Digerarea nămolului se poate face bine cu cianură alcalină la $80-100^\circ$, cînd seleniul trece total în soluție. Reziduul se filtrează și spală, iar în filtrat, prin adăugare de acid clorhidric, precipită seleniul în forma roșie. Deși

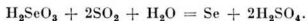
procedul permite o bună separare de telur, nuse folosește din cauza marii toxicități a soluțiilor de extragere:



Pentru obținerea seleniului din soluțiile de acid selenios, ce rămân de la prelucrarea zgurelor cu seleniu, din tratarea nămolului din camerele de plumb, se întrebuintează industrial bioxidul de sulf ca reducător. Deoarece acesta acționează numai în parte asupra seleniaților și a acidului selenic, aceștia se reduc întâi cu acid clorhidric:



Apoi se tratează soluțiile cu bioxid de sulf:



Dacă se lucrează la rece, se obține modificația roșie amorfă a seleniului, iar la cald, modificație cenușie-neagră. Modificația roșie trece în cea cenușie și prin tratare cu vapori de apă. Se obține astfel un seleniu de 99,7%. Prin topire în vase de fontă, sub o pătură de zgură și prin turnare în formă de bas-toane sau blocuri, se obține seleniul sticlos.

Întrebuintând ca reducător sulfatul feros, se obține un seleniu de 99,9% care prin retopire ajunge la 99,95% Se.



Seleniul brut poate fi purificat prin distilare, lucru indispensabil seleniului extras din nămolul camerelor de plumb ce conține maximum 95% Se, fiind impurificat cu sulfat de plumb, fier, mangan, sulfat de calciu, acid sulfuric, apă. Distilarea se execută în vase de fontă grafitică sau fontă cu siliciu 5—6%. Seleniul pur, lichid, încălzit la 250—300° și turnat în forme, se răcește brusc și se obține forma sticloasă. Când se toarnă seleniul supra-încălzit, răcirea are loc lent și se obține forma cenușie. În cazul seleniului, cu un conținut mai mic de 40%, nu se poate folosi purificarea prin distilare.

Obținerea seleniului pur, necesar pentru determinări de greutate atomică se face prin dizolvări repetate în acid azotic și evaporări la uscare pe baia de nisip. Soluția apoasă filtrată se evaporă din nou la uscare, iar bioxidul de seleniu rezultat se sublimă în curent de oxigen, într-o aparatură de cuarț. Seleniul se precipită din soluția apoasă a sublimatului prin tratare cu hidroxid de hidrazoniu 10%. Toată operația este repetată, iar pulberea de seleniu microcristalină se spală și usucă la trompă și 120°. Urmele de umiditate se îndepărtează prin distilare într-un curent de azot, într-o aparatură de cuarț.

Proprietăți fizice. Seleniul ca și sulful există în mai multe modificații alotrope. Seleniul monoclinic care există în două forme: α și β , care diferă

prin unghiul și raportul axelor, se obține din soluțiile seleniului amorf în sulfură de carbon, prin evaporare. Cristalele roșii închise au densitatea 4,50 pentru forma α și 4,42 pentru forma β . Este puțin solubil în sulfură de carbon (100 g CS_2 , dizolvă 0,060 g Se la 33°) și prin încălzire trece în seleniu cenușiu. Seleniul sticlos asemănător sulfului plastic se obține prin răcirea bruscă a seleniului topit. Este o masă strălucitoare de culoare roșie până la neagră-cenușie, sfărâmicioasă. Are densitatea 4,26, la 50° devine moale, iar prin încălzire mai avansată trece în seleniu metalic, cu degajare de căldură. Nu conduce curentul electric, este insolubil în apă, se dizolvă însă în acid sulfuric fumans cu o culoare verde și în sulfură de carbon cu o culoare roșie-rubinie. Seleniul amorf se obține prin reducerea combinațiilor oxigenate cu diferiți reducători și are culoarea de la roșie la neagră după gradul de divizare, care depinde de condițiile de lucru. Are densitatea 4,26 și pulberea roșie este mai solubilă în sulfură de carbon (100 g S_2C dizolvă la 33° 0,0995 g Se). Seleniul sticlos și seleniul amorf pulbere nu diferă prin structură, ci numai prin gradul de divizare.

În fine seleniul cenușiu sau metalic care nu are corespondent în nici o formă a sulfului, insolubil în sulfură de carbon și e forma cea mai stabilă. Se formează din toate celelalte forme prin încălzire în jurul lui 100° . Se topește la 220° și fierbe la $648^\circ,8$.

Seleniul metalic are o proprietate caracteristică, și anume, conduce curentul electric mai bine cînd este luminat decît la întuneric (cam de 1 000 ori). Această proprietate e folosită la construirea celulelor fotoelectrice mult întrebuințate în semnalizări optice, transmițeri de imagini la distanțe etc.

Seleniul metalic se obține și prin sublimarea seleniului și condensarea vaporilor sub punctul de topire și are densitatea 4,80 la 25° .

Din diagramă se văd domeniile de existență ale acestor modifiții care duc toate prin încălzire la forma hexagonală, seleniul cenușiu cu $P_f = 648^\circ,8$ (fig. 122).

Seleniul lichid are o culoare brună-roșie, iar în stare de vapori, gălbuie. Din determinările densității vaporilor, reiese că la temperaturi mai mici de 900° , moleculele de seleniu sînt biatomice, iar peste 900° se produce o disociere în atomi. Prin metoda difracției electronilor s-a văzut că la temperaturi mai joase există molecule de Se_8 cu aceeași structură ca S_8 rombic. În soluție, asocierea atomilor variază între 2—8, după natura solventului. Astfel, în sulfură de carbon, difenil, antrachinonă, fosfor alb topit, greutatea moleculară corespunde formulei Se_8 . În clorură mercurică topită, în soluție concentrată există molecule de Se_8 , în soluții diluate Se_4 , iar în soluții de iod Se_2 . Formele Se_2 și Se_8 sînt formate din molecule Se_8 . Seleniul este diamagnetic în toate formele.

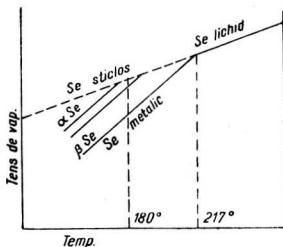
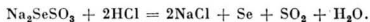


Fig. 122. Diagrama sistemului de stări polimorfe.

Seleniul formează ușor soluții coloidale încărcate negativ sau pozitiv după modul de preparare.

Hidrosolii negativi se obțin: prin condensarea vaporilor de seleniu prin metode electrice, prin reducerea acidului selenios cu diferiți reducători ca hidroxid de hidrazoniu, bioxid de sulf, ditionit de sodiu, glucoză la cald, acid ascorbic. Se mai obțin prin reducerea acidului selenios (în prezență de substanțe protectoare) cu hidroxid de hidrazoniu clorhidrat de hidroxilamină, în prezență de protalbinat sau bisalbinat de sodiu sau de gelatină, ori gumă arabică, precum și cu o soluție de acid ascorbic, în prezență de gumă arabică. Aceste soluții coloidale au culoarea variabilă după mărimea particulelor; cele de dimensiuni mari sînt roșii primate prin reflexie, albastre primate prin transparență și roșii la ultramicroscop. Cele cu particule mici, primate prin transparență, sînt roșii-brune, prin reflexie sînt galben-roșietice, iar la ultramicroscop, galben-verzui.

Pentru obținerea hidrosolilor pozitivi există, de asemenea, mai multe posibilități: prin descompunerea cu puțin acid clorhidric a selenosulfidului de sodiu, obținut prin fierberea unei soluții de sulfit cu seleniu amorf:



Soluția concentrată are o culoare de la galben-portocaliu la roșu închis.

Hidrosolii pozitivi se obțin și din tratarea clorurii de titan, TiCl_3 , cu acid selenios (ambele concentrate), cînd acidul titanic funcționează ca protector al coloidului.

Solii de seleniu se pot obține cu diverse medii de dispersie, ca: borax, sticlă, acid sulfuric concentrat, fluoren, fenantren, antracen, naftalină, difenilamină, fenol, parafină, alcool, glicerină, eter, acid acetic glacial etc.

Seleniul, ajungînd în organism, acționează toxic. Din solurile bogate în seleniu, acesta este extras de plante și poate înlocui parțial sulfurul din structura moleculelor de albuminoide, ceea ce are ca rezultat o îmbolnăvire a plantelor, ca și a animalelor care se hrănesc cu ele. Cheratina, modificată prin conținutul de seleniu, face ca animalele să piardă părul, să li se înmoaie copitele (unghiile) etc. La om, astfel de intoxicații se termină cu moartea. Otrăvirile cu seleniu se aseamănă mult cu cele pe care le provoacă arsenul. Aerul expirat de cel intoxicat, ca și tot corpul său, degajă un miros foarte neplăcut. În contact cu pielea, seleniul provoacă eczeme și inflamații cronice.

Proprietăți chimice. Încălzit în curent de aer, arde cu flacără albăstruie, dînd bioxid care sublimă. Cu oxigen ozonizat, acționează la temperatura ordinară. Hidrogenul nu are nici o acțiune, în schimb la 400° se formează hidrogen seleniat. Cu sulfurul se amestecă dînd cristale mixte (fără a se combina chimic), iar cu halogenii acționează în felul următor: cu fluorul la -187° , cu clorul la -80° , cu bromul la temperatura ordinară. Nu se cunoaște nici o combinație cu iodul. Cu metalele dă seleniuri. Nu este atacat de acizii halogenați anhidri, nici de acizii concentrați, în absența O_2 . Îl atacă, însă, acizii oxidanți, ca: azotic, sulfuric concentrat. În acid sulfuric, trece în soluție cu o culoare verde, iar la cald se oxidează cu degajare de SO_2 . Amoniacul sau hidroxidul de amoniu nu-l atacă, în schimb se dizolvă în alcalii concentrate. Sele-

niul reacționează cu o serie de combinații organice, și se pare că în stare elementară nu ar fi toxic.

Întrebuințări. Mai de mult, și azi încă, seleniul este folosit pentru construirea celulelor fotoelectrice și a redresorilor de curent, în dispozitive de alarmă, în cinematografia sonoră, în telegrafie și televiziune, la automatizări etc.

În cantități mai mari decât la construirea celulelor fotoelectrice, seleniul se întrebuințează la colorarea sticlei, în special în tonuri roze și roșii-rubinii. Dat fiind că în sticlă culoarea seleniului este complementară culorii verzi a fierului, seleniul e utilizat la decolorarea sticlei, înlocuind manganul. Tot pentru colorare e folosit la fabricarea unor emailuri, în ceramică.

S-a încercat să se înlocuiască sulful cu seleniul la vulcanizarea cauciucului, însă nu s-a putut face o înlocuire totală, deoarece seleniul are punctul de topire prea ridicat. Rezultate bune s-au obținut cu un amestec (eutectic) cu 40% sulf și restul seleniu, care se topește la 106°.

Unele combinații ale seleniului au întrebuințare în fotografie pentru băile de ton în locul sărurilor de argint.

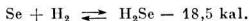
În metalurgie, seleniul e utilizat pentru a înlocui sulful din sulfurile incluse în unele aliaje ale fierului. Seleniurile ce se nasc sînt solubile în aliajele de fier, spre deosebire de sulfuri, așa încît toate proprietățile mecano-metalurgice sînt îmbunătățite simțitor. Un oțel de crom-nichel conține 18% Cr, 9% Ni și 0,25% Se.

Stabilitatea la coroziune a plumbului e îmbunătățită de mici adaosuri de seleniu.

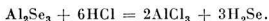
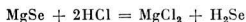
Seleniul e utilizat drept catalizator în sinteze organice și anorganice, iar unele combinații la tratarea cancerului. Unele combinații fiind toxice sînt folosite ca insecticide.

Combinațiile seleniului. Fiind în aceeași grupă cu sulful, seleniul dă combinații asemănătoare acestuia, atît ca structură, iar în parte ca proprietăți. În combinațiile sale e bivalent, tetravalent și hexavalent. Spre deosebire de sulf, care este mai stabil în combinațiile hexavalente, seleniul e mai stabil în combinațiile tetravalente. Din această cauză, acidul selenic este mai oxidant decât acidul sulfuric, iar acidul selenios are un caracter mai puțin reducător decât acidul sulfuros.

Hidrogenul seleniat, H_2Se . Se cunoaște o singură combinație a seleniului cu hidrogenul, H_2Se . A fost obținut prin unirea directă a elementelor, trecînd peste seleniu încălzit la 400° un curent de hidrogen:

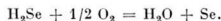


Se obține și prin descompunerea seleniurilor cu acid clorhidric:

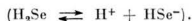


Hidrogenul seleniat, H_2Se , este un gaz incolor, cu miros asemănător cu H_2S , dar mai toxic decât acesta. Este o combinație endotermă și, ca atare, se descompune ușor în elemente prin încălzire. Fiind foarte instabil, e un reducător mai energetic ca hidrogenul sulfurat.

Hidrogenul seleniat se licheface la $-41^\circ,5$ și solidifică la $-60^\circ,4$. Este mai puțin solubil în apă ca H_2S și soluțiile apoase au un caracter mai acid decât ale H_2S . Este mai puternic decât acidul acetic. Hidrogenul seleniat din aceste soluții se oxidează cu oxigenul din aer, depunând seleniu elementar:



Este un acid bibazic care are două constante de disociere. Prima constantă de disociere $K_1 = 1,9 \times 10^{-4}$



Ca acid bibazic, formează săruri acide și săruri neutre. Seleniurile metalice se obțin fie prin acțiunea hidrogenului seleniat asupra soluțiilor sărurilor respective, fie prin topirea metalelor cu seleniu.

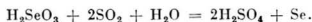
Seleniurile sînt mult asemănătoare sulfurilor; seleniurile metalelor alcaline sînt incolore și solubile în apă, soluțiile lor se colorează rapid în aer în roșu, ca urmare a formării poliseleniurilor asemănătoare polisulfurilor. Seleniurile metalelor grele sînt insolubile în apă și în majoritate colorate.

Combinații cu oxigenul. *Bioxidul de seleniu*, SeO_2 și *acidul selenios* H_2SeO_3 . Bioxidul de seleniu se obține prin arderea seleniului sau hidrogenului seleniat în oxigen sau aer. Vaporii de SeO_2 sînt colorați în galben-verzui, cu miros caracteristic de ridiche putredă. Bioxidul de seleniu este o substanță cristalină (e solidă din cauza polimerizării), incoloră și care la încălzire sublimază, atîngînd o tensiune de o atmosferă la 315° . Se dizolvă în: apă, acid sulfuric și alcool etilic.

Prin dizolvarea în apă a SeO_2 , se obține acidul selenios, H_2SeO_3 , un acid mai slab ca acidul sulfuros, dar mai stabil ca acesta, deoarece se poate obține în stare pură, sub formă de cristale incolore higroscopice.

Se mai prepară prin dizolvarea seleniului fin pulverizat în acid azotic diluat. Este un acid bibazic, avînd constantele de disociere $K_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ și $K_2 = 0,9 \cdot 10^{-8}$ și deci formează două rînduri de săruri, seleniți acizi (MeHSO_3) și seleniți neutri (Me_2SeO_3), incolori în general. În urma hidrolizei în soluții apoase predomină caracterul bazic. Seleniții există în soluție apoasă în stare hidratată ca hidroxosăruri $\text{Me}_2[\text{Se}(\text{OH})_6]$.

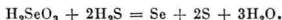
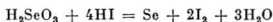
Atît SeO_2 cît și acidul selenios sînt reduși ușor de diverși reducători pînă la seleniu elementar, de exemplu:



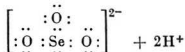
Prin aceasta se dovedește caracterul oxidant al SeO_2 față de substanțe reducătoare, cum este SO_2 sau diferite substanțe organice.

Reacția are loc cantitativ numai în prezența acidului clorhidric, altfel formîndu-se acizi politionici în care sulful este înlocuit în parte cu seleniu.

Sărurile de hidrazoniu sau hidroxilamină reduc, de asemenea, acidul selenios, care se comportă ca oxidant față de acidul iodhidric, hidrogen sulfurat:

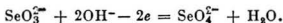
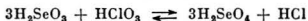


În urma reacțiilor acidului selenios s-a ajuns la concluzia că are o formulă simetrică în felul următor:

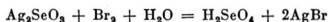


Trioxidul de seleniu, SeO_3 . Trioxidul de seleniu a fost obținut împreună cu SeO_2 prin descărcări electrice de înaltă frecvență asupra unui amestec de seleniu și oxigen, la o presiune de 15—20 mm (încercările de obținere prin deshidratarea acidului selenic nu au dus la nici un rezultat). Amestecul alb obținut este higroscopic și dă cu apa acid selenios și acid selenic.

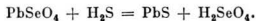
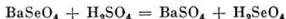
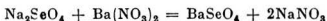
Acidul selenic, H_2SeO_4 . Acidul selenic se obține din acid selenios prin oxidare energetică, ca, de exemplu, cu acid cloric, clor sau pe cale electrolitică:



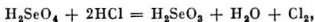
Se poate obține și prin oxidarea cu brom a selenitului de argint:



sau prin tratarea seleniaților solubili cu azotat de bariu sau plumb, când se formează seleniații respectivi, care apoi tratați cu acid sulfuric sau hidrogen sulfurat vor da acidul selenic:



În stare liberă se prezintă ca o substanță cristalină incoloră, ușor solubilă în apă. Se topește la 57° . Soluția în apă are caracterul unui acid puternic. Amintește în proprietăți acidul sulfuric (aviditatea față de apă). Carbonizează unele substanțe organice. Acidul selenic se reduce la acid selenios sub acțiunea HCl :



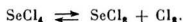
spre deosebire de acidul sulfuric care e redus numai de HBr și HI , marcând prin aceasta un caracter mai puternic oxidant al acidului selenic decât al acidului sulfuric. De aceea, un amestec din acești acizi dizolvă aurul și platina.

Sărurile acidului selenic, seleniații, sînt analogi cu sulfații respectivi. De exemplu, seleniatul de bariu este foarte greu solubil în apă. Prin încălzire, seleniații se descompun mai ușor ca sulfații, cedînd oxigen.

Combinațiile halogenate ale seleniului. Seleniul formează combinații halogenate ca și sulful, însă mult mai stabile decît ale acestuia.

Cu fluorul, seleniul dă SeF_6 , un gaz incolor, analog hexasulfurii de sulf și SeF_4 , un lichid incolor.

Trecînd clor gazos peste seleniu se obține la început un lichid galben-brun, Se_2Cl_2 , care ulterior trece în SeCl_4 , o masă albă. Tetraclorura se obține și prin tratarea cu clor lichid a seleniului, la -80° . Prin disocierea tetraclorurii se formează SeCl_2 :



SeCl_2 analogă biclorurii de sulf nu se cunoaște decît ca rezultat al disocierii tetraclorurii.

Cu bromul, seleniul dă combinația Se_2Br_2 , un lichid roșu închis și SeBr_4 , o pulbere galbenă. Cu acid bromhidric, tetrabromura dă acid hexabromoselenic, $\text{H}_2[\text{SeBr}_6]$, iar cu bromurile alcaline dă sărurile corespunzătoare: Me_2SeBr_6 . Se crede că ar exista și Br_2Se ca produs de disociere a tetrabromurii.

Încălzind SeO_2 și SeCl_4 se obține SeOCl_2 , lichid galben care se solidifică la $8^\circ,5$. SeOCl_2 dizolvă metale, metaloizi, hidrocarburi, lacuri, rășini etc.

Cu iodul nu se cunoaște nici o combinație a seleniului, pînă în prezent.

TELURUL, Te

Greutate atomică 127,60; număr de ordine = 52; valența 2, 4, 6.

Istoric. A fost descoperit în minereurile din Transilvania, explorate pentru conținutul lor în aur. Ruprecht, în anul 1782 și Müller în 1783, îl descoperă și-l confundă din cauza aspectului exterior, primul cu stibiul, iar al doilea cu bismutul. Prin cercetări ulterioare, întreprinse de Müller și în 1798 de Klaproth, se ajunge la concluzia că este un element nou și i se dă numele de telur (de la Tellus = pămînt).

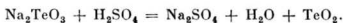
Stare naturală. Conținutul în telur al scoarței pămîntului este încă și mai mic decît cel în seleniu, și anume: $1,10^{-7}$ la %. Caracteristic pentru acest element este faptul că deși se găsește în cantitate mică, totuși are tendința de a se concentra în minereuri independente.

Zăcămintele de telur se găsesc în Colorado, Vestul Australiei, Canada, în Caucazul de Nord, Japonia, Statele Unite. Apare fie nativ, fie în diferite minereuri cu metale grele, de exemplu: Ag, Hg, Cu, Ni, Pb, Bi și Pt. Aceste combinații se găsesc alături de sulfuri și seleniuri. Ca minereuri de telur cităm minereuri de aur și argint care se găsesc în Transilvania: sylvanit: AuAgTe_4 ; hessit: Ag_2Te ; calaverit: AuTe_2 ; nagyagit, muthmannit: $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}$; krennerit: $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$; petzit: $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$. Mai rare sînt minereurile de: coloradoit: HgTe ; altait: PbTe ; rickardit și weissit (telururi de cupru) ca și nigybitul: PtTe_3 . Minereurile de cupru, fier, plumb și zinc conțin de asemenea telur.

Din minereuri, telurul ca și seleniul ajunge în deșeurile de la fabricarea acidului sulfuric (conducte, camera de desprăfuire, camerele de plumb, turnuri); de asemenea în deșeurile de la obținerea altor metale, ca, de exemplu, în nămolul anodic de la rafinarea cuprului etc. Aceste deșeuri sînt și sursele de obținere ale telurului.

Preparare. În trecut, obținerea telurului se făcea din diferite minerale. Pentru prepararea sa există o serie de metode: una dintre ele este extragerea din telururi după îndepărtarea aurului cu sulfat fieros sau acid oxalic fie pe cale umedă prin tratare cu acid azotic concentrat, apă regală și precipitare cu un reducător, fie pe cale uscată prin topire cu carbonat sau cu un amestec de carbonat și azotat alcalin. Topitura se extrage cu apă, iar telurul se precipită prin injectarea unui curent de aer.

Metoda larg răspîdită astăzi este aceea de prelucrare a nămolului anodic de la rafinarea cuprului. Se poate lucra în mai multe feluri. Se oxidează nămolul prin prăjiri cînd are loc volatilizarea seleniului, ca atare, sau ca SeO_2 , reziduul se topește cu carbonat și azotat alcalin, iar topitura se extrage cu apă, teluritul de sodiu trecînd în soluție. Prăjirea reziduului poate fi înlocuită prin leșierea lui cu o soluție saturată și fierbinte de hidroxid de potasiu. Soluțiile alcaline, obținute prin acest procedeu ca și prin cel prin prăjire, se precipită prin tratare cu acid sulfuric, la fierbere, agitînd soluția cu un curent de aer, cînd se precipită TeO_2 , iar seleniul rămîne în soluție:



Bioxidul de telur se filtrează, spală și usucă, iar apoi se reduce cu cărbune de lemn la 400—500° sau se dizolvă în acid clorhidric concentrat, se diluează și se precipită cu SO_2 .

Alt procedeu este acela de prăjire a nămolului după ce s-a tratat cu acid sulfuric. Seleniul trece în proporție de 95% în Se sau SeO_2 volatili, care se prind în instalațiile de spălare și filtrare. Cuprul trece ca sulfat de cupru și se extrage în apă, iar telurul rămîne în reziduu. Se oxidează cu acid azotic la TeO_2 care se dizolvă în acid sulfuric, clorhidric, alcalii și se procedează ca mai sus.

O variantă a procedurii constă în a trata produsul prăjit cu o soluție de NaOH 10%, cînd trece în soluție pe lângă CuSO_4 și 85% telur. Restul de telur se extrage din reziduul filtrat și încă umed prin topire cu carbonați alcalini și extragerea cu teluritul obținut de la prima fază, trecînd în soluție telurul total sub formă de telurit. Din soluțiile de telurit, telurul se extrage ca în procedeele anterioare.

Telurul se poate extrage și din plumbul brut sau aliajele acestuia prin topire cu hidroxid și clorură alcalină în prezența unui oxidant, urmată de o leșiere. În U.R.S.S. se extrage din praful adunat în instalațiile de filtrare a gazelor de la fabricarea acidului sulfuric, iar în Japonia din nămolul camelor de plumb.

Telurul obținut prin toate metodele este impurificat cu: Pb, Cu, Sb, Bi, Zn, Fe, Mn, Se, S, Ag, Au etc., după minereul sau materia primă din care provine. Telurul obținut din nămol anodic, de la rafinarea cuprului,

conține 98—99% Te. Purificarea telurului se face prin distilarea sau prin dizolvarea telurului și reprecipitarea cu diverși reducători, ca: SO_2 , hidrazină, hidroxil amină, acid hipofosforos, clorură stanoasă, Zn, Al, Mg. Se poate purifica și prin topire cu cianură de potasiu și reprecipitare cu un curent de aer prin soluția apoasă a topiturii, sau prin dizolvarea în acid azotic și cristalizarea ca azotat bazic care se calcinează și duce la TeO_2 , din care prin reducere se obține telurul. Acesta are o puritate mare, încît e folosit la măsurarea greutateții atomice. Electroliza bioxidului de telur, într-o soluție de H_2SO_4 și HF, sau în soluție alcalină, constituie de asemenea o metodă de purificare.

Proprietăți fizice. Telurul prezintă o singură formă alotropă, cea metalică, albă ca argintul. E cristalizat hexagonal și conduce slab curentul electric, dar mai bine ca seleniul. Așa-zisa modificare amorfă brună a telurului, care se obține din combinațiile lui sub acțiunea bioxidului de sulf, s-a dovedit a fi tot o formă metalică, la care diferă însă gradul de finețe al particulelor. Telurul se topește la 452° și fierbe la $1\,390^\circ$. Vaporii sînt galben-aurii și sînt compuși din molecule biatomice, pînă la $1\,800^\circ$, iar peste această temperatură se scindează în atomi. Telurul are duritatea 2,3, este sfîrîmicios, putîndu-se pulveriza foarte fin, iar pulberea este greu umectabilă cu apa. Densitatea telurului cristalin este de 6,23. Din determinările de susceptibilitate magnetică s-a dedus că telurul este diamagnetic și totodată s-a stabilit identitatea formei cristaline și amorse. Nu s-au putut face determinări de greutate moleculară ale telurului în soluție, deoarece acesta e insolubil.

Prin diferite metode se pot forma ușor hidrosoli și organosoli ai telurului, a căror culoare e în funcție de mărimea particulelor.

Prin reducerea soluțiilor clorhidrice ale bioxidului de telur cu SO_2 , se obțin soli de telur foarte fini, care priviți prin transparența lichidului au o culoare albastru-verzui, albastru sau violet. Dacă reducerea se face cu hidroxid de hidrazoni în prezența sau absența substanțelor protectoare, ca: gumă arabică, acizi protalbinici sau bizalbinici etc., se obțin soli albaștri sau bruni. Prin reducerea cu glucoză se formează un sol brun, deosebit de stabil, iar cu acidul ascorbic unul de culoare brună-roșietică. Prin reducerea cu hidrogen, în ulei mineral la $75\text{—}200^\circ$, se obțin de asemenea soli de telur.

O altă metodă, distinctă, de obținere a solilor de telur este prin electroliza unei sări de telur, dizolvată în albumină, amidon, gelatină. Anodul folosit se confecționează din platină, catodul din C, Se sau As, iar pentru separarea celor două compartimente se folosește o membrană semipermeabilă.

Supunînd suspensii fine de telurit de sodiu, în apă sau alcool, descărcărilor electrice obscure, se obțin după filtrare hidrosoli stabili sau alcoolosoli instabili negri-violeti.

Proprietăți chimice. Telurul cristalin este stabil la temperatura ordinară față de aer, pe cînd telurul așa-zis amorf se oxidează îndeosebi în prezența de umiditate.

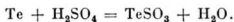
Telurul cristalin se oxidează la 250° , într-un curent de oxigen, cu degajarea unui miros slab acid. Ozonul îl oxidează în prezența umidității la acid teluric. Hidrogenul atomic îl atacă, dînd H_2Te , pe cînd într-un curent de hidrogen, telurul poate fi topit ori distilat fără să sufere nici o schimbare.

Halogenii acționează energetic cu telurul. Cu fluorul la rece dă un gaz incolor, TeF_6 , iar la cald, o substanță albă TeF_4 . Cu clorul reacționează chiar la -80° , obținându-se final cristale incolore de TeCl_4 . Cu bromul dă TeBr_4 și TeBr_2 și spre deosebire de sulf și selen dă combinații și cu iodul TeI_4 .

Telurul este insolubil în apă și în sulfură de carbon. Totuși reacționează lent cu apa, după ecuația:



Se dizolvă, de asemenea, în acid sulfuric concentrat, la rece, dând o soluție de culoare roșie:



Prin diluarea soluției are loc o descompunere a substanței cu separare de telur elementar, sub formă de praf negru.

Telurul se combină la cald cu metalele. Se dizolvă la cald în hidroxizi alcalini concentrați și, de asemenea, în acizi oxidanți (azotic, cloric etc.).

În organism acționează toxic, însă mai puțin ca seleniul, datorită faptului că este redus la telur elementar care apoi este eliminat încet sub forma de produși organici, cu un miros de usturoi.

Telurul găsește relativ puține utilizări practice, de aceea se și extrage în cantități mici (zeci de tone).

Este folosit în metalurgie ca adaos la unele oțeluri, aliaje de cupru etc., cărora le îmbunătățește calitățile și ușurează prelucrarea lor. Ca adaos, în cantități pînă la 0,1%, face ca plumbul să devină mult mai rezistent față de agenții corosivi, mărindu-i în același timp duritatea și rezistența la tracțiune, calități care se cer, de exemplu, în industria cablurilor etc.

Telurul e întrebuințat la vulcanizarea cauciucului utilizat la învelirea cablurilor, cărora le mărește rezistența la rupere și le prelungește perioada de îmbătrînire. E utilizat în industria ceramică pentru anumite nuanțe speciale. De asemenea, ca antidetonant sub formă de telurură de dietil, în benzine și motorine. În cantități mici se folosește în fotografie și microbiologie (colorează microbii).

Combinațiile telurului. În combinațiile lui, telurul se aseamănă mult cu seleniul și sulful. Și el, ca și seleniul, prezintă maximum de stabilitate în combinațiile tetravalente.

El mai este bivalent negativ în telururi și bivalent și hexavalent pozitiv. După valențe, cît și după asemănarea proprietăților sale cu sulful și seleniul, deși din anumite puncte de vedere se observă la telur un caracter metalic, poziția sa în sistemul periodic în grupa a șasea, perioada a cincea a fost bine stabilită. Inversiunea în ceea ce privește greutatea atomică, față de iod, a fost pe deplin explicată prin introducerea numărului de ordine drept criteriu de clasificare și predominanța izotopilor grei, în comparație cu iodul la care predomină izotopii ușori.

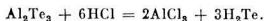
Hidrogenul telurat, H_2Te . Cu hidrogenul se cunoaște, în mod precis, o singură combinație, hidrogenul telurat, H_2Te . Acesta a fost obținut pentru prima dată de Davy din descompunerea telururilor cu acizi și pe cale electrolitică.

Din sinteză directă se poate obține numai în cantități foarte mici, căci reacția este endotermă:



Hydrogenul atomic însă reacționează chiar sub 0° cu telurul în mod energetic.

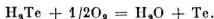
Obișnuit se prepară din telurură de aluminiu, obținută prin acțiunea vaporilor de telur asupra aluminiului încălzit, și acid clorhidric 4 n, în absența aerului (s-a îndepărtat printr-un curent de azot):



Pe cale electrolitică, se obține electrolizând o soluție de H_2SO_4 50% la -20° , după ce în aparat s-a eliminat aerul cu hidrogen. Se lucrează la o tensiune de 110—220 V, iar spațiul anodic e despărțit de cel catodic printr-o diafragmă de pergament. Catodul este din telur.

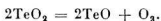
Deoarece urmele de umiditate descompun hidrogenul telurat, acesta se usucă imediat după preparare cu CaCl_2 și P_2O_5 . Totodată, este separat de hidrogenul format, prin condensare cu aer lichid sau cu CO_2 solid. Alte impurități, ca: H_2S , H_2Se , SbH_3 , sînt îndepărtate prin distilare fracționată și sublimare.

Hydrogenul telurat, H_2Te , este un gaz incolor, cu miros specific, neplăcut. Arde în aer dînd TeO_2 și apă. Fiind mai endoterm ca H_2Se este și mai instabil ca el. Se oxidează ușor cu oxigenul din aer, chiar în soluții apoase, depunînd telur:



Separarea de telur are loc chiar cu urme de oxigen. Apa, pluta, cauciucul și mercurul îl descompun de asemenea. Prin răcire, hidrogenul telurat trece din gaz incolor în lichid slab galben (pur probabil e incolor) care fierbe la $-1^\circ,8$. Răcind mai puternic, se obține o masă albă cristalină care se topește la $-51^\circ,2$, dînd un lichid incolor care peste -20° se colorează slab în galben, în urma unor descompuneri fotochimice. Soluția apoasă prezintă un caracter acid mai pronunțat decît al hidrogenului seleniat, tăria acidului fiind cam de aceeași ordine de mărime ca a acidului fosforic. Sărurile lui, telururile (se cunosc numai cele neutre), sînt incolore și solubile în apă cînd sînt cu metale alcaline sau colorate și, insolubile, cînd sînt cu metalele grele. Deci, proprietățile sale sînt analoge cu sulfurile și seleniurile. Sub acțiunea oxigenului din aer, soluțiile telururilor alcaline se colorează în roșu, în urma formării politelurilor analoge polisulfurilor.

În literatură se găsesc menționați oxizii: TeO , TeO_2 , TeO_3 și Te_3O_7 , dintre care numai existența TeO_2 și TeO_3 este absolut sigură. Monoxidul de telur, TeO , în stare solidă nu se cunoaște cu certitudine; din determinările optice făcute asupra vaporilor de TeO_2 la $1\,000^\circ$ și presiune scăzută, existența sa în stare gazoasă s-ar datora disocierii bioxidului de telur:



Existența compusului Te_3O_7 este și mai discutabilă.

Bioxidul de telur, TeO_2 . Bioxidul de telur se obține prin arderea în oxigen sau aer a telurului sau hidrogenului telurat sau, și mai ușor, prin oxidarea telurului cu acid azotic concentrat.

Se obține și prin descompunerea teluritilor cu acizi sau prin încălzirea sărurilor bazice ale telurului sau ale acidului ortoteluric, peste 400° .

Bioxidul de telur, obținut prin întărirea topitului sau cel obținut prin calcinare sub punctul de topire, este o masă albă ca zăpada.

Se crede că ar fi dimorf: cel din natură, cunoscut sub numele de telurit, cristalizează în sistemul rhombic, iar cel obținut din soluții apoase, în sistemul pătratic. Încă nu s-a stabilit dacă cristalele obținute din topitură și soluții apoase sînt din sisteme cristaline diferite. Pe cale roentgenografică s-au stabilit densitățile care coincid pentru cele două forme: forma pătratică 6,05, iar rhombică 6,02.

Bioxidul de telur nu este higroscopic, putîndu-se păstra bine la aer. Se topește la 732°C . Peste această temperatură trece într-un lichid clar galben, care apoi se volatilizează, dînd o ceață densă. Prin răcire se obține în stare cristalină.

Bioxidul de telur este redus la telur într-un curent de hidrogen sub 300° și peste 300° prin topire cu cărbune și prin încălzire cu sulf într-un curent de azot.

Metalele se dizolvă în general în bioxid de telur, dînd telurit și telur sau telurura metalului respectiv.

În apă este puțin solubil (1 : 150 000) și are un caracter neutru. Se dizolvă în acid clorhidric și bromhidric, dînd tetraclorura sau tetrabromura respectivă:



ca și în hidroxizi alcalini, cu formare de teluriti (are deci caracter amfoter):



Aceștia sînt incolori și puternic hidrolizați în soluții apoase, sînt oxidanți, punînd în libertate Te elementar. Acidul teluros nu a fost obținut în stare curată, deoarece se deshidratează ușor, reformînd TeO_2 .

Trioxidul de telur, TeO_3 . Trioxidul de telur se obține alături de TeO_2 prin descompunerea termică a acidului ortoteluric sau a acidului polimeta-teluric (la $220\text{--}360^\circ$). Bioxidul de telur se îndepărtează prin spălarea produsului cu acid clorhidric, în care trioxidul este practic insolubil. Se prezintă ca o pulbere galbenă-portocalie, nehigroscopică și după unii, trioxidul ar aparține oxizilor macromoleculari. Încălzit îndelung la 350° devine cristalin, iar peste 395° pierde oxigen și trece în TeO_2 . Este insolubil la orice temperatură, în apă; nu se dizolvă nici în alcool sau în acizii obișnuiți. Este atacat de apă regală, iar cu acid clorhidric concentrat fierbinte dă TeCl_4 și Cl_2 , deci funcționează ca oxidant.

Nu este atacat de hidroxizi diluați, dar la fierbere și cu hidroxizi concentrați trece în telurati.

Acidul teluros. Acidul teluros nu se cunoaște în stare pură. Se pare că produsul alb, obținut prin tratarea unui telurit alcalin cu un acid, ar conține mai puțină apă decât ar corespunde formulei H_2TeO_3 . Produsul obținut este foarte instabil, pierzînd apă spontan, chiar la temperatura ordinară, iar prin încălzire trece în TeO_2 .

Acidul teluros este un acid foarte slab. Sărurile lui — telurii — se aseamănă cu sulfii și selenii Me_2TeO_3 . Telurii alcalini, incolori și ușor solubili în apă, se pot obține prin tratarea bioxidului de telur cu soluții de alcalii sau prin topirea bioxidului cu hidroxizi sau carbonați alcalini. Prin reacție de dublu schimb, dintre telurii alcalini și săruri ale metalelor alcalino-pămîntoase sau metale grele, se obțin telurii respectivi, greu solubili sau insolubili în apă.

În soluție apoasă, telurii sînt oxidați la telurați de către oxidanți, ca: apa oxigenată, permanganatul de potasiu. Cu reducători semiputernici sau electrolitic, sînt reduși la telur elementar. Soluțiile apoase ale telurilor alcalini sînt descompuse de acizii slabi, ca acidul carbonic.

Acidul teluric. Acidul teluric nu se poate prepara prin tratarea anhidridei în apă, deoarece TeO_3 este insolubil în apă. Se poate prepara prin oxidarea acidului teluros sau a telurului, cu oxidanți puternici, ca: acid azotic + acid cromic, hipocloriți în mediu acid, acid cloric, sau pe cale electrolitică în soluție neutră sau alcalină. Metoda cea mai bună este aceea de oxidare directă a telurului cu acid cloric, cînd rezultă în urma concentrării soluției cristale de acid ortoteluric, H_6TeO_6 .

Acidul teluric este dimorf: din soluție apoasă se separă cristale monoclinice, incolore și transparente. În afară de această modificare, se cunoaște și forma cubică. De obicei, din soluție se separă ambele forme, dar se pot obține și separat; din soluție azotică cristalizează forma monoclinică, iar din soluție alcoolică, forma cubică. În stare solidă, forma cubică este foarte stabilă, dar în contact cu soluția trece ușor în modificarea monoclinică.

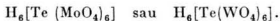
Prin încălzire, chiar la 130° , forma monoclinică nu trece în cea cubică. Modificarea cubică are densitatea 3,158, iar cea monoclinică 3,071.

Acidul teluric este stabil la aer, la temperatura ordinară. Prin încălzire, peste 100° , începe să piardă apă, iar la 300° trece în trioxid de telur, TeO_3 .

Este redus la telur elementar de reducători, ca: hidrazina și hidroxilamina. În soluție apoasă se comportă ca oxidant față de diferite substanțe și, probabil, tot ca oxidant atacă diferite metale (Bi, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Ni, Cu, Ag).

Prin încălzirea soluției apoase de acid ortoteluric, are loc o polimerizare a moleculelor, încît soluția capătă însușiri coloidale. Prin răcire, are loc depolimerizarea la molecule simple.

Acidul ortoteluric formează ușor heteropoliacizi, ca:



Din diverse studii, ca: determinarea apei de constituție a heteropolisărurilor, izolarea compusului $\text{Te}(\text{OCH}_3)_6$, ca și din determinările roentgenografice a structurii cristaline a modificărilor cubice, sau din spectrul Raman

al acidului în stare solidă, s-a ajuns la concluzia că acidul ortoteluric este un pseudoacid, structura sa corespunzând formulei $\text{Te}(\text{OH})_6$ și nu $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Molecula are o structură octaedrică, ionul Te^{6+} fiind la mijloc, iar ionii de OH^- ocupînd cele șase vîrfuri.

Se cunosc sărurile de argint și mercur, derivate de la acidul ortohehexabazic: Ag_6TeO_6 și Hg_3TeO_6 . Telurații alcalini au compoziții normale: $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; totuși pot fi socotiți ca derivînd și ei de la acidul ortoteluric și trebuie deci formulați astfel: $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ și $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$.

Prin deshidratarea hidratului $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se poate obține combinația K_2TeO_4 , care este însă foarte higroscopică și trece iar în hidrat.

Acidul ortoteluric, fiind hexabazic, poate da în general săruri de tipul: $\text{Me}_n^{\text{I}}\text{H}_{6-n}\text{TeO}_6$ și $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{TeO}_6$.

Acidul ortoteluric, încălzit în tub închis la 136° , se topește rezultînd un lichid siropos, care la temperatura ambiantă este o masă cleioasă, incoloră. Produsul se dizolvă în apă, dînd o soluție concentrată de acid polimetateluric care după unii cercetători ar avea formula: $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_{11 \pm 1}$. Acidul polimetateluric, spre deosebire de cel ortoteluric, are o reacție net acidă, se dizolvă în alcool și în soluție apoasă de acid azotic. Din soluție apoasă sau mai ales azotică, acidul polimetateluric trece cu timpul în acid ortoteluric.

Combinațiile halogenate ale telurului. Ca și sulful și seleniul, telurul în aceste combinații este bivalent, tetravalent și hexavalent. Nu se cunoaște nici o combinație de tipul Te_2X_2 .

Fluorurile cunoscute sînt: TeF_6 și TeF_4 .

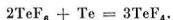
Hexafluorura TeF_6 se obține prin acțiunea fluorului asupra telurului, în aparatură specială:



Este un gaz incolor, cu miros neplăcut, care prin răcire dă un lichid incolor, iar în stare solidă este o masă albă microcristalină.

Prin extrapolarea curbelor tensiunilor de vapori ale combinației în stare lichidă și solidă s-au determinat punctele de topire și fierbere ($\text{Pf} = -38^\circ,4$; $\text{pt} = -38^\circ,9$).

Hexafluorura este hidrolizată de apă, alcalii; reacționează cu mercurul și grăsimea de uns robinetele și nu atacă sticla. S-a stabilit că are o structură octoedrică, în urma studiilor de difracție de electroni, iar din spectrul Raman s-a dedus că legătura dintre telur și fluor este nepolară. *Tetrafluorura*, TeF_4 , se obține prin acțiunea hexafluorurei asupra telurului la 200° :



Deoarece tetrafluorura atacă sticla și cuarțul, se lucrează într-o aparatură de oxid de aluminiu.

Se prezintă ca o masă cristalină formată din cristale aciculare incolor și higroscopice. Cu apa, hidrolizează cu formare de TeO_2 , iar cu bioxidul de siliciu reacționează după reacția:



Clorurile cunoscute sînt TeCl_4 și TeCl_2 .

Tetracolorura TeCl_4 a fost obținută la $270\text{--}280^\circ$ prin acțiunea clorului perfect pur asupra telurului, de asemenea purificat. Produsul care se obține se distilă la $280\text{--}290^\circ$, sub presiune normală, în amestec de $\text{HCl} - \text{Cl}_2$, iar condensatul se topește în curent de clor și se răcește într-un curent de azot.

Tetracolorura este o masă cristalină albă, care se topește la $224^\circ,1$, topitura avînd culoarea chihlimbarului. La 380° fierbe, vaporii avînd o culoare de la galben închis la aceea a chihlimbarului. Este mai higroscopică decît clorura de calciu; la aer pierde clor, trecînd în bioxid. Se dizolvă în apă cu mare degajare de căldură, iar soluția care se descompune cu timpul, are o culoare galbenă. Se dizolvă în solvenți organici obișnuți; cu alte substanțe organice dă produși de adiție sau produși în care clorul e înlocuit prin radicali organici, se comportă deci ca o substanță polară.

Biclorura de telur, TeCl_2 , se obține după cum rezultă din determinările densităților de vaporii sau din spectrul de absorbție, prin acțiunea tetracolorurii de telur gazoasă asupra telurului încălzit. Combinația în stare gazoasă este stabilă, dar prin răcirea bruscă a vaporilor la -80° , trece în forma brună, instabilă, care este higroscopică și se descompune imediat. Descompunerea are loc și în soluție eterică.

Din determinările de difracție de electroni nu s-a putut stabili dacă molecula este liniară sau formează un unghi de 150° , dar s-a găsit distanță $\text{Te}-\text{Cl}$ de $2,36 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Bromurile care se cunosc sînt: TeBr_4 și TeBr_2 .

Tetrabromura de telur, TeBr_4 , se poate obține prin acțiunea bromului asupra telurului sau a acidului bromhidric asupra telurului sau bioxidului de telur. În stare pură a fost obținută prin acțiunea bromului asupra telurului, ambii foarte puri, într-o aparatură de sticlă. Se întrebuintează brom în exces; după terminarea reacției, acesta se îndepărtează printr-un curent de azot, iar substanța se sublimă în vid la 350° . Pentru purificare, pulberea galbenă-portocalie obținută este sublimată apoi, în vid puternic. Topită, tetrabromura are culoarea roșie-închisă. Solidă este higroscopică, iar prin încălzire se descompune în TeBr_2 și Br_2 . În apă puțină se dizolvă fără descompunere; prin evaporare se obțin cristale roșii care trec în galben prin pierderea totală a apei. În apă multă se descompune. Este insolubilă în benzen, greu solubilă în eter, dar solubilă în acid acetic glacial din care poate fi cristalizată.

Bibromura de telur TeBr_2 a fost obținută prin trecerea TeBr_4 peste telur încălzit. Prin răcirea vaporilor rezultați la -80° se obține o masă solidă amorfă de culoare brună, higroscopică și foarte instabilă (nu i s-au putut determina nici punctele de topire și fierbere). Din determinările difracției de electroni ale vaporilor s-a stabilit distanța $\text{Te}-\text{Br}$ de $2,49 \pm 0,03 \text{ \AA}$, dar nu s-a lămurit dacă molecula este liniară sau ușor frîntă.

Ioduri. Spre deosebire de sulf și seleniu, telurul formează cu iodul combinația TeI_4 . Existența unei combinații TeI_2 nu a fost confirmată în urma determinărilor făcute.

Tetraiodura de telur, TeI_4 , se prepară în tub închis prin topirea iodului cu telurul, timp de 24 ore la 400° . Se obține și prin acțiunea acidului iod-

hidric în soluție asupra bioxidului de telur sau din reacția ce are loc într-o soluție concentrată de acid teluric și acid iodhidric fumans ($d = 2,00$). Este neagră, strălucitoare, de formă cristalină. Pură este stabilă la aer. Încălzită în vid, de la 267° la 618° , se descompune în telur și vapori de iod. În apă hidrolizează la cald, deși este aproape insolubilă. Puțin solubilă în alcool, se dizolvă mai bine în acetonă.

Clorul și bromul deplasează iodul din tetraiodură, chiar la rece.

Acidul clorhidric, sulfuric, azotic, o atacă, mai ales la cald, punind în libertate iod.

POLONIUL, Po

greutatea atomică [210]; număr de ordine 84

Stare naturală. Poloniul se găsește în scoarța pământului în cantitate de cam $2 \cdot 10^{-15} \%$. Este deci foarte puțin răspândit în natură, găsindu-se în cantități chiar mai mici ca radiul. Este un element foarte radioactiv. A fost descoperit de Maria Curie, în anul 1898, în minereurile radioactive. Din punct de vedere chimic este studiat foarte puțin. Are comportări ca și telurul, dar seamănă în proprietăți și cu bismutul. Dă o combinație volatilă cu hidrogenul, poloniu hidrogenat, H_2Po . În celelalte comportări are caracter net metalic, tendință care începe să se arate și la, elementul telur, homologul său inferior.

Privire generală asupra metaloidelor

din grupa a VI-a

Elementele din această grupă a sistemului periodic au un caracter metaloidic pronunțat, însă electronegativitatea scade pe măsura creșterii greutății atomice. Prezintă modificări alotrope, datorită posibilităților diferite de legare a atomilor în molecule.

Dăm mai jos (tabela 23) câteva din proprietățile mai importante ale acestor elemente:

TABELA 23

Elementul	Nr. atomic	Greutatea atomică	Greutatea specifică	Punct de topire	Punct de fierbere	Valența
O	8	$15,9994 \pm 0,0001$	1,27 la pt	-218,9	-182,96	2
S	16	$32,064 \pm 0,003$	2,06	119,2	444,6	2.4.6
Se	34	78,96	4,82	220,2	688	2.4.6
Te	52	127,60	6,25	452,0	1390°	2.4.6

Moleculele de oxigen sînt biatomice la temperatura ordinară. Moleculele de sulf, seleniu, telur, sînt biatomice numai în stare de vapori; la temperatura ordinară, deci în stare solidă și chiar lichidă, au moleculele formate din opt atomi. Stabilitatea moleculelor biatomice descrește cu numărul de ordine. Acest lucru se vede din căldurile de disociere ale moleculelor ca și din distanța dintre atomi în moleculă (tabela 24).

TABELA 24

Molecula	O ₂	S ₂	Se ₂	Te ₂
Distanța între atomi Å	1,20	1,90	2,19	2,59
Căldura de disociere kcal/mol	118	84	63	53

Același lucru e ilustrat și din digramele de disociere termică, arătate în figura 123. În combinațiile lor cu elementele mai electropozitive decît ele (hidrogen, metale), aceste elemente sînt întotdeauna bivalente. Acest lucru se explică prin faptul că toate aceste elemente au șase electroni pe pătura exterioară și deci au tendința de a lua doi electroni pentru a ajunge la configurație stabilă.

Dăm mai jos cîteva din proprietățile fizice mai importante ale combinațiilor acestor elemente cu hidrogenul (tabela 25).

După cum se vede, aceste elemente formează cu hidrogenul combinații ușor volatile. În afară de apă, celelalte combinații cu hidrogenul la temperatura ordinară sînt gazoase. Volatilitatea scade cu creșterea greutății atomice. Nota diferită pe care o aduce în acest tablou volatilitatea apei se datorește faptului că apa prezintă o puternică asociație a moleculelor ei. Stabilitatea

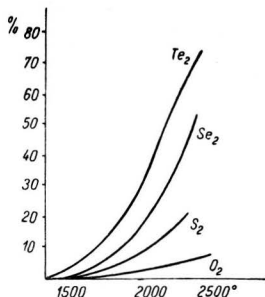
Fig. 123. Diagrama de disociere termică a O₂, S₂, Se₂, Te₂.

TABELA 25

Combinația	Căldura de formare kcal	Temperatura de topire °C	Temperatura de fierbere °C	Constanta de disociație K ₁	Raza ionului Å
H ₂ O	68,5	0	100	2.10 ⁻¹⁶	1,32
H ₂ S	5	-86	-60	9.10 ⁻⁸	1,74
H ₂ Se	-19	-66	-41	1.10 ⁻⁴	1,91
H ₂ Te	-34	-51	-2	2.10 ⁻³	2,11

moleculelor scade și ea de la H_2O la H_2Te , pe cînd moleculele de H_2O se disociază termic numai la temperaturi mari. H_2Te se descompune spontan la temperatura ordinară.

Toate aceste combinații se disociază electrolitic și anume constanta de disociație crește de la apă la H_2Te ; creșterea caracterului acid în acest sens se explică prin faptul că raza ionică crește de la oxigen la telur și potrivit legii lui Coulomb, cu cît această rază e mai mare, cu atît este mai mic lucrul mecanic necesar scindării unui ion de hidrogen.

Față de elementele electronegative, elementele din grupa a VI-a au valența patru și șase, cu excepția oxigenului care este întotdeauna constant bivalent. Oxigenul are și el șase electroni pe orbita exterioară, însă aceștia sînt strîns legați și, de aceea, în combinațiile heteropolare, oxigenul reprezintă componentul negativ și este totdeauna bivalent. Hexavalența acestora se dovedește în combinațiile lor cu fluorul (SF_6 , SeF_6 , TeF_6), ca și cu oxigenul (SO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4).

Tăria acizilor oxigenați scade pe măsură ce crește greutatea atomică a elementelor din această grupă, deoarece în acest sens scad și proprietățile metaloidice.

Capitolul XIV

GRUPA A V-a A SISTEMULUI PERIODIC SAU GRUPA AZOTULUI

Elementele din această grupă sînt: azotul, fosforul, arsenul, stibiul și bismutul. Atomii acestor elemente au în stratul periferic cîte cinci electroni. Pentru a deveni stabile, elementele din grupa a V-a își pot completa stratul periferic cu trei electroni, atomii căpătînd astfel trei sarcini negative. Tendința de a completa orbita exterioară prin cîștig de electroni e mai puțin accentuată decît la elementele corespunzătoare din grupele a VII-a și a VI-a, e însă mai accentuată decît la elementele din grupa a IV-a. Analizînd din același punct de vedere elementele din interiorul grupei a V-a, pe verticală, capacitatea de a capta electroni scade de la azot la bismut, deci caracterul electronegativ sau caracterul metaloidic scade; în același sens crește caracterul electropozitiv, deci crește caracterul metalic. Cu alte cuvinte, legea octetului se poate realiza și prin pierderea celor cinci electroni de pe ultimul înveliș și cu aceasta atomul elementului va purta sarcini pozitive și va avea caracter metalic.

Acestea se confirmă: azotul prezintă însușiri net metaloidice, de asemenea fosforul, însă mai puțin pronunțat, arsenul și stibiul au însușiri atît de ale metaloidelor, cît și de ale metalelor, iar bismutul capătă un caracter net metalic.

Se dă mai jos tabela 26 din care reiese că greutatea specifică crește de la azot la bismut, iar punctele de topire și fierbere cresc pînă la stibiu,

TABELA 26

Proprietate	N	P	As	Sb	Bi
Numărul atomic	7	15	33	51	83
Greutatea atomică	14,0067	30,9738	74,9216	121,75	208,98
Greutatea specifică	0,96	1,83	5,72	6,69	9,80
	N solid la Pt	P alb	As met	Sb met	
Punct de topire	—210°5	44°	817°	630°5	271°
Punct de fierbere	—195°8	P alb 280°3	P = 36 at 633° sublim	1640°	1560°
Raza atomică (Å)	0,71	1,10	1,25	1,45	1,55
Raza ionului pozitiv trivalent (Å)	—	—	0,69	0,90	1,20
Raza ionului pozitiv pentavalent (Å)		0,3—0,4	ca 0,4	ca 0,6	—
Caracterul metalic	—————→		crește	—————→	
Afinitatea față de elementele electropozitive	—————→		scade	—————→	
Afinitatea față de elementele electronegative	—————→		crește	—————→	

apoi scad. Arsenul la presiune normală sublimează la 633°, dar sub o presiune la 36 atmosfere, se topește la 817°.

Toate aceste elemente, cu excepția bismutului, au proprietatea de a exista în mai multe modifi cații. Ele pot fi tri- și pentavalente, stabilitatea combinațiilor cu valență maximă scăzînd cu creșterea greutății atomice. Caracterul acid scade pe măsură ce crește greutatea atomică și este maxim cînd elementul corespunde la forma superioară de oxidare. Acidul azotic este foarte tare, acizii fosforic și arsenic semitari, cel antimonice destul de slab, iar bismutul nici nu formează un acid.

În afara azotului și fosforului, celelalte elemente formează ioni pozitivi în soluție: As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , ale căror săruri însă sînt ușor hidrolizabile.

Cu hidrogenul formează combinații de forma MX_3 , care au proprietățile de mai jos (tabela 27):

TABELA 27

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Punct de fierbere	—33°3	— 87°4	— 58°5	—17°0	+22°
Punct de topire	—77°7	—132°5	—111°2	—88°5	—
Densitate (lichid la pf)	0,681	0,765	1,621	2,204	

Se remarcă punctele de fierbere și topire care scad de la NH_3 la PH_3 , iar apoi cresc, acest lucru datorându-se asociației moleculelor de amoniac în stare lichidă. Molecula de amoniac este coordinativ nesaturată și are tendința de a adăuna un ion de hidrogen pentru a forma ionul amoniu $(\text{NH}_4)^+$. Fenomenul se observă, în măsură redusă, doar la fosfor.

Stabilitatea hidrurilor scade cu creșterea greutății atomice, hidrura de bismut descompunându-se și la temperatura ordinară.

Se mai poate menționa că, tendința de a ceda cei cinci electroni este mai pronunțată la elementele din grupa a V-a decât la elementele respective din grupele a VI-a și a VII-a și din această cauză, combinațiile oxigenate ale elementelor din grupa a V-a sînt mai stabile decât ale elementelor din grupele a VI-a și a VII-a.

Avînd în vedere cele mai sus arătate, în acest capitol vom studia numai azotul și fosforul, urmînd ca arsenul și stibiul să fie studiate în cadrul semi-metalelor, iar bismutul în cadrul metalelor. Întrucît azotul se găsește într-o proporție mare în aer, la începutul acestui capitol vom studia aerul și componentele lui, amintind pe scurt și gazele inerte (gazele rare sau zerovalente).

AERUL

Aerul este un mediu necesar vieții, mai necesar chiar decît hrana și apa. Aerul este un amestec de gaze în care predomină azotul. El formează un înveliș în jurul pămîntului, înveliș care se rărește cu înălțimea și pe care îl numim atmosferă.

Aerul are nu numai un rol de a furniza oxigenul necesar respirației, dar datorită lui, radiațiile soarelui sînt absorbite parțial, iar pămîntul este încălzit uniform. Această încălzire variază cu latitudinea și altitudinea locului. Fără stratul protector al aerului, pămîntul s-ar încinge în timpul zilei și s-ar răci considerabil în timpul nopții, iar viața ar fi imposibilă și din acest punct de vedere. Rezultă că aerul, datorită însușirii lui de a fi rău conducător de căldură, menține pe suprafața pămîntului căldura acumulată în timpul zilei.

În antichitate s-a crezut că aerul este un corp simplu. Abia acum 200 de ani s-a dovedit că aerele e un amestec format din azot și oxigen. Prin consumarea oxigenului dintr-un volum de aer limitat (de exemplu prin arderea magneziului, fosforului, sulfului etc.) trebuia să rămînă numai azotul.

La sfîrșitul secolului al XIX-lea s-a constatat că un litru de azot, obținut din aer după metoda de mai sus, cîntărește 1,257 g, pe cînd un litru de azot produs pe cale chimică (vezi la azot, metode de preparare), cîntărește 1,251 g. Această diferență de 0,006 g a arătat că în azotul din aer trebuie să mai existe și alte gaze, în cantități foarte mici. S-au putut izola astfel gazele inerte: heliul (He), neonul (Ne), argonul (Ar), kriptonul (Kr), xenonul (Xe) și radionul (Rn) sau emanația (Em).

Atmosfera a fost vreme îndelungată cercetată cu ajutorul baloanelor de sondaj; astăzi ea a fost mult depășită prin aruncarea rachetelor teleghidate, a sateliților și a stațiilor interplanetare, Uniunii Sovietice revenindu-i marele merit de inițiere a cunoașterii cosmosului.

Astăzi cunoaștem compoziția exactă a aerului și știm că este un amestec de mai multe gaze, care se pot împărți în trei grupe:

a) gaze permanente: oxigenul, azotul și gazele inerte. Conținutul (procentajul) acestora în aer nu variază de la un loc la altul de pe suprafața globului pământesc;

b) gaze variabile: bioxidul de carbon și vaporii de apă în cantități variabile după condițiile locale;

c) gaze întâmplătoare: amoniacul, hidrogenul sulfurat, bioxidul de sulf etc., care se întâlnesc numai în mod întâmplător. De pildă, amoniacul și mai puțin hidrogenul sulfurat sînt produse ale putrezirii unor materii organice (urina, fermentații intestinale etc.), iar bioxidul de sulf se întâlnește în jurul industriilor metalurgice.

În afară de aceste gaze, aerul mai conține urme de hidrogen și cantități variabile de praf.

Compoziția procentuală a aerului se vede din tabela 28.

TABELA 28

	Conținutul % în volume	Conținutul % în greutate
Azotul	78,095	75,527
Oxigenul	20,939	23,140
Gazele inerte	0,935	1,286
Bioxidul de carbon	0,031	0,047

Această compoziție se păstrează practic invariabilă pînă la o înălțime pe 15—20 km (troposferă). În straturi mai înalte (stratosferă), conținutul aerului se schimbă simțitor cu înălțimea, după cum se vede din figura 124.

De la 40 km apare hidrogenul, la înălțimea de 100 km, hidrogenul se găsește în proporție de 95%, iar conținutul în azot scade la 5% și în oxigen la 0,1%.

Masa atmosferei se apreciază la 5.10^{15} tone. Aerul apasă pe suprafața pămîntului cu o forță egală cu 1,033 kg pe fiecare cm^2 . Această presiune este egalată de o coloană de mercur înaltă de 760 mm. Pe măsură ce urcăm în atmosferă, această presiune scade treptat. Schimbările presiunii atmosferice cu înălțimea se văd din următoarele date:

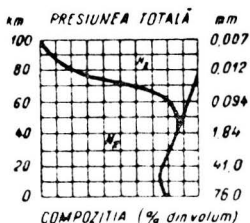


Fig. 124. Variația compoziției aerului cu înălțimea.

Altitudinea în km	0	5	20	50	100
Presiunea (mm Hg)	760	405	41,0	0,40	0,007

Scăderea presiunii atmosferice cu altitudinea servește tocmai la măsurarea altitudinilor, în aviație, sondaje atmosferice etc.

În ceea ce privește variația temperaturii aerului în troposferă, avem o scădere destul de regulată cu altitudinea, anume aproximativ: 1°C pentru fiecare 200 m. În schimb, în stratosferă variația este mică, temperatura menținându-se în jurul a -50°C și apoi are loc chiar o creștere a ei (în pătura unde se formează ozonul).

În anumite condiții de temperatură și presiune, aerul se poate lichefia. Lichefierea aerului și în general a gazelor a prezentat pînă în veacul al XIX-lea dificultăți greu de învins, mai ales pentru gazele care au temperaturi critice joase, cum este cazul gazelor care intră în compoziția aerului. În sfîrșit, lichefierea aerului s-a putut face prin răcire puternică, compresie și detenta (micșorarea presiunii), repetate de mai multe ori, cu ajutorul mașinii lui Linde.

Din aerul astfel lichefiat se pot separa gazele componente prin distilări fracționate, datorită punctelor lor de fierbere diferite. În tabela 29 dăm punctele de topire, de fierbere și densitățile gazelor din aer, în ordinea crescătoare a punctelor de fierbere.

TABELA 29

	He	Ne	N ₂	Ar	O ₂	Kr	Xe	Rn
<i>p. t</i>	—272	—249	—210	—189	—219	—157	—112	—71
<i>p. f</i>	—267	—246	—196	—186	—183	—153	—107	—65
<i>d.</i> lichid	0,1785	0,8990		1,7868	1,4289	3,7360	5,8910	9,9600

Aerul lichid poate fi conservat cîtva timp (cîteva ore) în vase Dewar (fig. 125), care sînt vase cu pereții dubli. Pentru a micșora transmiterea căldurii din afară, între pereți se face vid, iar pereții sînt argintați înspre spațiul în care s-a făcut vidul.

Multe substanțe, introduse în aer lichid, își schimbă proprietățile datorită temperaturii extrem de scăzute. De pildă, sulful devine alb, lichidele (mercurul, alcoolul etc.) și cele mai multe gaze (SO₂, CO₂ etc.) se solidifică instantaneu, unele solide devin extrem de fragile (cauciucul).

Reacțiile chimice sînt, în general, încetinite la temperatura aerului lichid; arderile însă sînt mai vii, datorită concentrației mai mari de oxigen în unitatea de volum, decît în aerul gazos. Astfel, vata impregnată cu aer lichid arde cu explozie. Pe această însușire se bazează folosirea aerului lichid la fabricarea unor explozive de mine, numite oxilichid, preparate din material inflamabil (de exemplu praf de cărbune) impregnat cu aer lichid. Aceste explozive sînt mult mai ieftine decît dinamita și au aproape aceeași putere

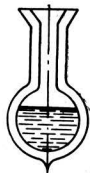


Fig. 125. Vas Dewar.

explozivă. Importanța mare industrială a aerului lichid însă reiese din posibilitatea de izolare a azotului, oxigenului și a gazelor inerte prin distilări fracționate.

GAZELE INERTE

S-a observat că azotul obținut pe cale chimică este mai ușor ca azotul din aer (un litru azot din aer cântărește 1,257 g, iar un litru azot obținut prin descompunerea substanțelor chimice cântărește 1,251 g). În urma studiilor exacte a compoziției aerului s-a tras concluzia (1893) că în aer se găsește în cantitate mică, aproximativ 1%, un gaz care nu reacționează chimic cu nici o substanță și căruia i s-a dat numele de argon (a-ergos = leneș, inert). După descoperirea argonului, cu ajutorul analizei spectrale a fost observat în soare un al doilea gaz inert heliul (helios = soare) găsit apoi și în compoziția aerului, pe pământ. La câțiva ani după descoperirea acestora au fost separate din aer încă trei gaze inerte: neonul (nou), kriptonul (ascuns) și xenonul (străin), în cantități foarte mici.

Toate aceste gaze sînt lipsite de orice reactivitate, datorită stabilității atomilor acestor gaze, care rezultă din configurația lor electronică. Aceste gaze au pe stratul periferic cîte 8 electroni, cu excepția heliului care are numai 2 electroni, număr corespunzător saturării primului înveliș, pentru fiecare element. Tot din acest motiv, gazele inerte sînt monoatomice, nu formează molecule și nu au valențe; sînt zerovalente. Ele se găsesc în aer, în unele minereuri și în gazele naturale.

Vom face numai o descriere sumară a acestor gaze.

Heliu, He, are numărul de ordine 2, greutatea atomică 4,0026. Concentrația sa în aer, dată în volume, este de 0,00046%. Se găsește, după cum s-a mai amintit, în soare, roci radioactive, în aerul atmosferic și în gazele naturale care reprezintă sursa principală de obținere a heliului. Este întrebuințat la umplerea baloanelor și deși forța ascensională pe care heliul o imprimă balonului este cu ceva mai mică decît cea imprimată de hidrogen (forța ascensională fiind determinată de diferența între greutatea aerului și cea a gazului care umple balonul), se preferă primul, nefiind inflamabil și difuzînd mai puțin prin pereții balonului ca hidrogenul, datorită greutății moleculare mai mari.

Heliul se utilizează în amestec cu oxigenul și pentru asigurarea unei respirații mai bune a scafandrilor. Solubilitatea gazelor crește cu presiunea încît, la un scafandru alimentat cu aer obișnuit, prin cufundarea în apă, sîngele va conține cantități mărite de azot, care la ridicarea din apă, prin scăderea presiunii se degajă în bule mici ce astupă în parte vasele sanguine și provoacă embolii.

Înlocuind azotul din aer cu heliu, care are o solubilitate mult mai mică, ce se manifestă și mai puțin la presiuni înalte, simptomele dureroase la ridicarea din apă sînt mult ameliorate.

Acest aer, care conține heliu în loc de azot și care are o densitate mai mică decât aerul obișnuit, ușurează respirația și este folosit în acest scop în tratamentul astmei, asfixierii etc.

Heliu este gazul cel mai greu lichefiabil. Are punctul de fierbere la $-269^{\circ},98$ și de solidificare (la 25 atm) de $-272^{\circ},1$. Heliul lichid este folosit la obținerea de temperaturi joase.

Neonul, Ne, are numărul de ordine 10, greutatea atomică 20,183. Concentrația în aer este de 0,0061% vol. Poate fi obținut cu ajutorul cărbunelui activ, care la temperatura aerului lichid absoarbe toate gazele din aer, cu excepția neonului și heliului. Acestea din urmă se separă prin răcire cu hidrogen lichid (*pf* al neonului $-246^{\circ},03$). Este un gaz inodor, incolor, care supus descărcărilor electrice, când este sub presiune redusă, emite o lumină roșie. În cazul când în tubul ce conține gazul rarefiat se găsesc și vapori de mercur, lumina emisă prin descărcările electrice are o culoare albastră, iar dacă tubul de sticlă are o culoare brună, lumina apare verde. Datorită acestor proprietăți, neonul este folosit pentru reclame luminoase, pentru dispozitive de semnalizare, faruri, razele roșii fiind mai puțin reținute de ceață. Becurile electrice cu neon sînt durabile, dau mai multă lumină la același consum de energie decât cele obișnuite și suportă bine supraîncălcarea.

Argonul Ar, are numărul de ordine 18; greutatea atomică 39,948. Concentrația sa în aer, dată în volume este de 0,9325%. Se poate obține în felul următor: se face o separare de celelalte gaze din aer, o îmbogățire în argon, prin distilarea fracționată a aerului lichid. Această fracțiune îmbogățită este tratată cu calciu metalic proaspăt, obținut prin arderea unui amestec de magneziu și oxid de calciu:



care absoarbe urmele de oxigen și azot, rămînînd în felul acesta argonul pur. Este un gaz incolor, care lichefiat fierbe la $-185^{\circ},8$. Este folosit și el în industria lămpilor cu incandescență. Se umplu lămpile cu un amestec de argon la 1/2 atmosfere presiune, în amestec cu azotul; în felul acesta, filamentul nu se volatilizează și se obține o incandescență mai mare, deci o lumină mai intensă. Modern, se folosește o atmosferă de argon și la turnarea continuă a oțelului.

Kriptonul, Kr, are numărul de ordine 36, greutatea atomică 83,80, iar concentrația sa în aer dată în volume este de 0,000108%. Se obține în mod asemănător cu argonul prin distilarea fracționată a aerului lichid și purificare prin metode chimice. În stare lichidă are punctul de fierbere la $-185^{\circ},8$. Se folosește, în special, pentru umplerea becurilor electrice obișnuite, amestecat cu azotul. În acest scop, kriptonul dă rezultate mai bune decât argonul, datorită conductibilității calorice mai reduse, obținîndu-se o lumină mai puternică și filamentul rezistînd mai mult. Deoarece reține razele X, kriptonul e utilizat pentru prepararea unui aer artificial, în care se radiografiază plămîinii.

Xenonul, Xe, cu numărul de ordine 54 și greutatea atomică 131,30 se găsește în aer într-o concentrație foarte mică de 0,000008% volume. Se obține ca și kriptonul, dar fiind în concentrație foarte mică este mai greu

de separat. Are aceleași întrebuințări ca și argonul, dar pe scară mai redusă, fiind foarte rar.

Radonul, Rn, are număr de ordine 86, greutatea atomică [222]. Ia naștere prin transformarea radioactivă a radiului și este el însuși radioactiv. Are punctul de fierbere la -65° .

AZOTUL, N

Număr de ordine 7; greutate atomică 14,0067; valența 2, 3, 4, 5

Istoric. Scheele, ocupându-se cu studiul aerului, găsește că acesta conține un component care nu întreține respirația. Prin cercetări ulterioare, Lavoisier îi stabilește existența și-l denumește azot, adică nu întreține viața. Dovedindu-se mai târziu relația dintre azot și diferiții compuși nitrici (acid azotic, azotați etc.), Chaptal îl denumește nitrogen, adică generator de salpetru, de unde derivă și simbolul N.

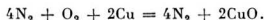
Stare naturală. Azotul se găsește liber în atmosferă sub formă de N_2 (molecule) și formează aproximativ $4/5$ din volumul aerului atmosferic. Conținutul total de azot în scoarța pământului este de 0,03%. Sub formă de combinații îl întâlnim în cantități mai mari în salpetrul de Chile sau silitra ($NaNO_3$) și în compușii organici care intră în alcătuirea organismelor vii.

În organismul animal și vegetal se găsește în proteine, substanțe fundamentale ale protoplasmei, încît numele lui de a nu întreține viața, cînd este un component fundamental al organismului, se datorește faptului că nu întreține arderea, deci respirația.

Deși în natură au loc multiple reacții, compoziția aerului rămîne practic constantă, căci atît oxigenul, cît și azotul formează un ciclu în natură.

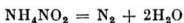
În producții de descompunere a substanțelor organice, azotul apare sub formă de amoniac (NH_3) sau alți compuși simpli. În atmosferă se găsesc mici cantități de azotit de amoniu (NH_4NO_2), ca un produs de combinare dintre azot și apă sub influența descărcărilor electrice, sau ca acid azotic sau azotat de amoniu, NH_4NO_3 .

Preparare. 1) Industrial azotul se obține în cantități mari prin distilarea aerului lichid. Urmele de oxigen se îndepărtează conducînd azotul peste cupru încălzit la roșu, care reține oxigenul sub formă de oxid cupric (CuO):

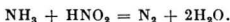


Acest azot conține însă argon și celelalte gaze inerte. Azotul astfel obținut se poate transporta în tuburi de oțel în care se găsește sub presiune de 150 atmosfere.

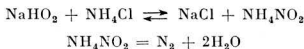
2) În laborator, azotul se poate prepara prin încălzirea azotitului de amoniu:



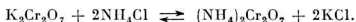
sau prin oxidarea amoniacului cu acid azotos:



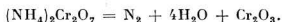
În locul azotitului de amoniu se poate folosi un amestec de azotit de sodiu și clorură de amoniu, în soluție, încălzind la 70°:



sau un amestec de bicromat de potasiu și clorură de amoniu:



Prin încălzirea acestor soluții se pune în libertate azotul:



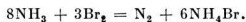
3) Se mai poate prepara în laborator prin oxidarea amoniacului, de exemplu cu brom:



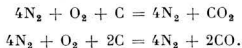
Acidul bromhidric rezultat se combină cu excesul de amoniac, pentru forma bromură de amoniu:



asa că reacția totală se poate scrie sub forma:



4) Pe cale chimică se poate separa azotul, trecînd aer peste cărbune înroșit:



În primul caz, cînd se lucrează cu un exces de aer, trecînd amestecul gazos obținut prin apă, sub o presiune de 25 atm., se dizolvă bioxidul de carbon și rămîne azotul. În al doilea caz, amestecul gazos denumit „gaz de aer” e trecut peste un catalizator, la temperaturi nu prea mari, pentru a oxida oxidul de carbon la bioxid care se reține prin spălare ca în primul caz. Acest gaz de aer se întrebuințează la fabricarea amoniacului, cum se va vedea mai departe.

5) În stare deosebit de pură, se obține prin descompunerea termică a amoniacului, care se trece peste pulbere de nichel la 1 000°, separîndu-se apoi cele două gaze prin lichefierea azotului.

Proprietăți fizice. Azotul este un gaz incolor, fără gust sau miros, mai ușor decît aerul, $d = 0,9682$. La 0° 760 mm, un litru azot cîntărește 1,2505 g. Face parte din gazele greu condensabile (temperatura critică —147°, 1, presiunea critică 35,5 atm, densitatea critică 0,311). Azotul lichid, incolor, fierbe

la $-195^{\circ}8$, iar cel solid, tot incolor, se topește la $-210^{\circ}5$. În apă se dizolvă mai puțin decât oxigenul; la 0° un litru apă dizolvă $23,2 \text{ cm}^3$ azot pur.

Constantele fizice ale azotului sînt foarte apropiate de cele ale oxidului de carbon, deoarece au aceeași sarcină nucleară și același număr de electroni (14). Astfel de substanțe se numesc isostere (izoelectronice).

Azotul solid cristalizează în sistemul hexagonal; la $-237^{\circ}7$, această formă β trece în forma cubică α . Forma α supusă acțiunii razelor catodice dă o luminescență vie, al cărei spectru este caracteristic aurorei boreale și al azotului obișnuit. Molecula azotului e biatomică (N_2), chiar la temperaturi foarte ridicate. Nu se disociază termic în atomi:



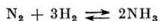
nici la $5\,000^{\circ}$, decât în proporție de 25%, ceea ce arată stabilitatea extrem de mare a moleculei de azot. Disocierea moleculei de azot în atomi se poate totuși realiza prin descărcări electrice.

Proprietăți chimice. Din cauza stabilității moleculei de azot, acest element prezintă cea mai mică reactivitate chimică dintre toate elementele cunoscute, cu excepția gazelor inerte. Dimpotrivă, atomii de azot, precum și combinațiile azotului, reacționează destul de ușor. Inerția mare a azotului se datorește, prin urmare, legăturii puternice dintre cei doi atomi de azot care formează molecula.

Pentru a scinda molecula de azot în atomi este necesară o cantitate mare de energie, apreciată prin măsurători spectroscopice la $170,3$ cal. Această energie poate fi adusă din afară ca energie calorică sau electrică, după cum poate fi luată și din energia de combinare a altor elemente. S-a obținut o scindare apreciabilă a moleculei de azot în atomi, prin acțiunea descărcărilor electrice asupra azotului la presiuni reduse, mai mici de 1 mm Hg . Azotul atomic este activ, reacționînd la temperatura ordinară cu sulful, fosforul, mercurul, cadmiul, zincul, sodiul, plumbul, dînd azoturi. Reacția de combinare a atomilor este însoțită de o luminescență galbenă.

Totuși, la temperaturi ridicate, molecula de azot se combină cu unele elemente și combinații.

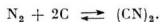
Azotul reacționează cu hidrogenul la temperatura de 500° , presiunea de $300\text{--}1\,000 \text{ atm.}$, în prezență de catalizatori, cu formare de amoniac:



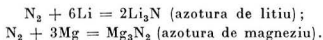
Cu oxigenul, reacționează foarte greu la temperaturi de $3\,000\text{--}5\,000^{\circ}$ în arcul electric, pentru a forma oxid de azot:



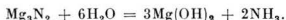
La temperatura arcului electric reacționează cu cărbunele, cu formarea gazului cianogen:



Cu unele metale reacționează mai ușor pentru a da combinații numite azoturi sau nitruri. De exemplu:



Cu litiul, reacția merge la temperatura camerei. Azoturile metalelor alcalino-pămîntoase (Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2) și azotura de magneziu se formează la temperaturi relativ joase, iar ale celorlalte metale (de exemplu AlN) între 1 000—1 500°. Azoturile se descompun ușor și formează amoniac:



Azoturile de titan, zircon, vanadiu, crom, molibden, wolfram, nu sînt atacate nici de apă, nici de acizi diluați.

O deosebită importanță tehnică prezintă proprietatea azotului de a se combina cu carbura de calciu la 800—900° cu formare de cianamidă de calciu:



Întrebuițări. Întrebuițările practice ale azotului liber sînt destul de limitate. Importante cantități se folosesc pentru sinteza amoniacului și a acidului azotic. De asemenea se întrebuițează pe scară mare în industria electrotehnică la umplerea lămpilor electrice „demi-watt”, mai economice și mai bune decît cele cu vid.

În laborator și industrie este întrebuițat ca gaz inert pentru a împiedica oxidarea anumitor substanțe sau la transvazarea lichidelor inflamabile. Se utilizează și la umplerea termometrelor cu mercur, utilizate peste punctul de fierbere al mercurului. Combinațiile azotului se utilizează însă pe scară largă în cele mai variate ramuri industriale (industria îngrășămintelor agricole, industria explozivilor etc.).

COMBINAȚIILE AZOTULUI CU HIDROGENUL

Azotul formează cu hidrogenul combinațiile: amoniacul (NH_3), hidrazina (N_2H_4), acidul azothidric (N_3H) și hidroxilamina (NH_2OH). Deși hidroxilamina ar putea fi clasificată cu acizii azotului, fiind o combinație oxihidrogenată, ea se încadrează alături de compușii hidrogenați avînd proprietăți asemănătoare cu ale hidrazinei. De altfel, ambele pot fi considerate ca derivînd de la amoniac, în care se înlocuiește un atom de hidrogen cu o grupă — NH_2 sau — OH .

AMONIAFUL NH_3

Istoric. A fost cunoscut multă vreme numai în soluție. Priestley îl obține în stare gazoasă, în anul 1774, iar Bertholet, în 1785, îi stabilește formula.

Stare naturală. Amoniaca se găsește în cantități mici în locurile unde se produc procese de putrezire ale organismelor animale sau vegetale.

În cantități mici există și în emanațiile vulcanice; de aceea se găsește în regiunile vulcanice sub formă de săruri de amoniu, în special clorură (salmiac).

Preparare. 1) Procedeul sintetic. Cantitatea de amoniac obținută din ape amoniacale (cum se lucra pînă în 1912) a devenit insuficientă căutîndu-se un nou procedeu de fabricare. Se știe de multă vreme că prin descărcări electrice se poate descompune amoniacul gazos, în componenți, rămînînd doar o cantitate mică, nedescompusă, după cum se știa și că la temperatura ridicată, tot sub acțiunea descărcărilor electrice, azotul se combină în parte cu hidrogenul, cu formare de amoniac.

Prin sinteză directă din azot și hidrogen, la temperaturi de 400—500° și presiuni mari (300—1000 atm) în prezență de catalizatori, are loc reacția:



Procedeul acesta este cel mai modern pentru fabricarea amoniacului și se aplică industrial aproape în toate țările. Analizînd reacția de formare a amoniacului din azot și hidrogen, constatăm următoarele:

— Reacția fiind exotermă, aplicînd principiul lui Le Chatelier, echilibrul va fi mai mult deplasat spre dreapta, adică înspre sinteza substanței prin a cărei formare se produce căldură și condiția cea mai favorabilă pentru formarea amoniacului este o temperatură cît mai scăzută.

— Ecuația reversibilă de sus ne arată că cele patru volume de gaz din membrul din stînga ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) se transformă pentru a da două volume de NH_3 , deci echilibrul se va deplasa cu atît mai mult spre dreapta, înspre formarea substanței cu volum mai mic, cu cît presiunea este mai mare (Le Chatelier).

— Temperatura nu poate fi scăzută prea mult, deoarece viteza de reacție ar fi mică (datorită scăderii mișcării moleculelor cu scăderea temperaturii, deci scăderii posibilității de ciocnire a moleculelor). Pentru a mări viteza de reacție se utilizează catalizatori metalici, cum ar fi: osmiul (Os), ruteniul (Ru) sau fierul (cu un adaos de Al_2O_3 și K_2O).

În tabela 30 se văd randamentele în NH_3 la diferite presiuni și temperaturi:

TABELA 30

Temp. °C	NH ₃				
	1 at	100 at	200 at	300 at	1 000 at
200	15,3	80,6	85,8	—	98,3
300	2,18	52,1	62,8	—	92,6
400	0,44	24,8	36,3	42,9	79,8
500	0,13	10,1	17,6	22,5	57,5
600	0,05	43,0	8,2	11,3	31,4

Considerînd reacția de formare a amoniacului și aplicînd legea acțiunii maselor în funcție de presiunile parțiale ale amoniacului, azotului și hidrogenului, se obține o relație care arată variația cantitativă a echilibrului:

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{N}_2}^{3/2}} = Kp \quad (1)$$

Constanta de echilibru Kp , variază în funcție de temperatură, după izocora de reacție a lui Van't Hoff: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{P_l}{RT^2}$. Avînd calculate valorile pentru Kp , la diferite temperaturi, din relația (1) se poate deduce concentrația amoniacului, în funcție de presiunile la care se lucrează.

Studiul echilibrului a fost făcut sistematic de Haber, care a reușit în 1910 să obțină amoniac lucrînd la 200 at, în prezența catalizatorului de uran.

Transpunerea pe scară industrială a procedurii cerea învingerea a o serie de greutăți. Trebuia găsit un catalizator ieftin și activ, trebuiau purificate gazele de sinteză, pentru a se preveni otrăvirea catalizatorului, iar temperaturile și presiunile mari la care se lucra pretindeau un oțel special, rezistent. Realizarea tehnică a fost pusă la punct de C. Bosch și A. Mittasch. Prin acest procedeu se lucrează la 475—600° și aproximativ 200 at. Temperatura a putut fi coborîtă mult sub limita indicată prin utilizarea de catalizatori foarte activi.

Felul de obținere a azotului și a hidrogenului, precum și temperatura și presiunea la care se lucrează, diferă de la procedeu la procedeu. Astfel, în procedeul Claude, hidrogenul și în parte azotul se obțin din gazele de cocserie și se lucrează la 500° și 1 000 at. În procedeul Casale, amestecul de gaze se obține arzînd oxigenul din aer cu hidrogenul care se obține prin electro-

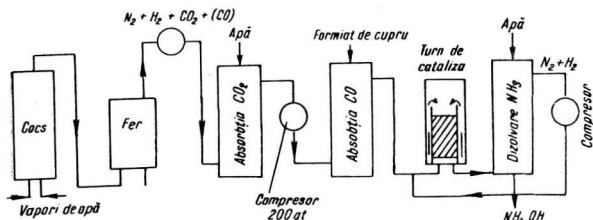


Fig. 126. Schema instalației de preparare a amoniacului sintetic după procedeul Haber

liza apei, iar temperatura de lucru este de 500° și presiunea de 800 at. În procedeul Fauser, hidrogenul se obține prin electroliza apei sub presiune și se lucrează la 500° și 250 at.

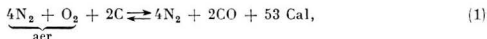
În procedeul Mont-Cenis se utilizează catalizatorul preparat cu ferocianură de aluminiu, care este foarte activ, putîndu-se astfel să se scadă temperatura și presiunea pînă la 400° și 90 at.

Catalizatorii sînt otrăviți de sulf, fosfor, arsen, sub formă de compuși hidrogenați ca și de oxidul de carbon.

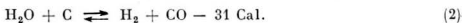
În figura 126 se dă schema unei instalații pentru prepararea amoniacului sintetic, după procedeul Haber.

În acest procedeu, azotul se obține din gazul de aer, iar hidrogenul, din gazul de apă. Se lucrează în felul următor: se trece un curent de aer printr-un

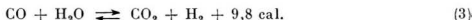
generator în care se află cocs încălzit la $1\,000^{\circ}$, avînd loc reacția exotermă:



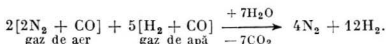
iar apoi se injectează un curent de apă, cînd are loc reacția endotermă:



Curentul de aer și apă se alternează, obținîndu-se astfel un gaz mixt care conține ca impurități H_2S și cantități mari de CO care trebuie îndepărtate, deoarece otrăvesc catalizatorul. Hidrogenul sulfurat se îndepărtează amestecîndu-l cu aer în cantități strict necesare oxidării lui la sulf și trecînd amestecul gazos la 40° printr-un turn umplut cu cărbune activ, care reține sulful ce se extrage ulterior cu sulfură de amoniu sau cu solvenți organici. Îndepărtarea oxidului de carbon se face trecînd gazul printr-un cuptor de contact cînd are loc la 500° , în prezența catalizatorului de oxid de fier activat și prin injectare cu vapori de apă, reacția de transformare în bioxid de carbon:



Industrial se iau proporțiile de gaz de aer și apă în așa fel ca amestecul gazos care rezultă să conțină azot și hidrogen în raportul necesar sintezei amoniacului:



Amestecul gazos destinat sintezei conține în afara hidrogenului și azotului și bioxid de carbon. Acest amestec se trece într-un rezervor de unde cu ajutorul unui compresor se comprimă la 25 at și se trece în turnul de spălare cu apă, unde absoarbe CO_2 pînă la 1%. Pentru îndepărtarea urmelor de CO_2 și CO se comprimă gazul la 200 at și se trece într-un turn de spălare în care curge o soluție amoniacală de clorură cuproasă sau de formiat cupros. Amestecul gazos purificat și comprimat la 200 at se trece în aparatul de contact (o coloană de oțel înaltă de 12 m și cu diametrul de 1 m).

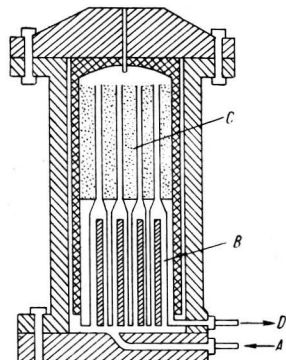


Fig. 127. Secțiune prin coloana de sinteză pentru prepararea amoniacului.

După cum se vede și din figura 127, amestecul gazos intră prin *A*, străbate schimbătorul de căldură *B* unde se preîncălzește, intră peste masa catalitică *C* și iese prin *D*. Înainte de a ieși amestecul gazos cald, care iese de la cataliză, trece prin schimbătorul de căldură *B* servind în încălzirea gazelor noi care intră în aparat. La început, pentru pornirea

reacției, este necesară o temperatură mai ridicată decât aceea necesară sintezei.

Amestecul gazos stă în contact cu catalizatorul doar o fracțiune de minut ($1/3 - 1/2$ minut), încît nu se obține randamentul la echilibru (17,6%), ci un randament mai mic (11%) de amoniac.

După ce gazele părăsesc aparatul de contact sînt trecute printr-un turn de spălare unde curge apă sub presiune. Amoniacul se dizolvă și se colectează în rezervoare mari de 5 000 m³, iar gazele necombinate se trec din nou împreună cu cantitățile proaspete de azot și hidrogen, prin coloana de sinteză.

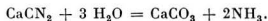
În procedeul Claude, unde se lucrează cu presiuni mari de 1 000 at, presiunea parțială a amoniacului ajunge pînă la 250 at, iar prin răcirea gazului, la 10—15°, se poate obține pînă la 95% din amoniac sub formă lichidă. Tehnic s-a pus problema de a găsi un material care să reziste la temperaturi așa de ridicate ca acelea din coloana de sinteză, căci majoritatea metalelor și oțelurilor devin poroase și casante. Dificultatea a fost înlăturată prin căptușirea tubului cu fier moale și prin evitarea unei temperaturi mai mari de 350° la tubul de rezistență al camerei de cataliză. Ca hidrogenul difuzat să se poată degaja, mantaua de oțel exterioară a fost prevăzută cu mici găuri (fig. 128).

În procedeele care întrebunțează presiuni mari, tuburile de sinteză se fac mult mai mici și din aliaje de Fe — Ni — Cr — W mult mai rezistente.

2) O altă metodă pentru fabricarea amoniacului se bazează pe legarea azotului atmosferic cu carbura de calciu (CaC₂), numită metoda cianamidei, după substanța care rezultă din reacția:



Reacția se face la 800—900°. Prin trecerea unui curent de vapori de apă peste cianamida formată se obține amoniac. Se lucrează în autoclave la 140°:



Azi cianamida se întrebunțează mai mult ca îngrășămint, decât la prepararea amoniacului.

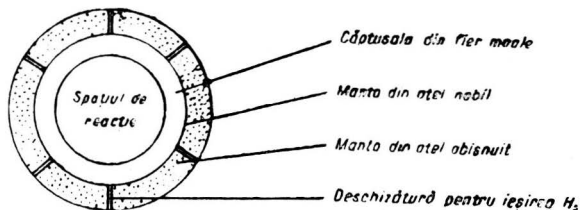
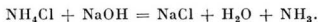


Fig. 128. Secțiune prin coloana de sinteză.

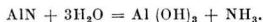
3) O cantitate însemnată de amoniac se găsește în „apele amoniacale” de la cocerii și provine din azotul combinațiilor organice ce se găsesc în cărbuni.

Astfel provine din distilarea uscată sau prin arderea huilei care conține 1—1,6% N_2 . Distilându-se la 500—700°, o parte din azot se degajă și trece în distilat ca NH_3 , altă parte ca acid cianhidric și tiocianic, parte ca azot și substanțe organice azotate, rămânând și în cărbune o mare cantitate. Amoniacul din apele de condensare este impurificat cu CO_2 , H_2S , HCN care se rețin cu lapte de var, punându-se în același timp în libertate amoniacul care se absoarbe în apă sau acid sulfuric diluat, când se formează sulfatul de amoniu.

4) În laborator se poate prepara din săruri de amoniu (de exemplu NH_4Cl) și hidroxizi alcalini (de exemplu $NaOH$):



5) Amoniacul se prepară și din azoturi de aluminiu preparate prin acțiunea azotului asupra unui amestec de bauxită și cărbune încălzit la 1800°:



Proprietăți fizice. Amoniacul este un gaz incolor, cu miros puternic, înepător. Se lichefiază ușor la -33° și se solidifică la -78° . Amoniacul este foarte solubil în apă: 1 litru de apă dizolvă la 0° cam 1150 l amoniac cu degajarea unei mari cantități de căldură. Soluția apoasă, concentrată, de amoniac din comerț, conține 25% NH_3 și are densitatea 0,910. Solubilitatea amoniacului scade cu creșterea temperaturii.

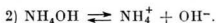
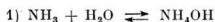
Amoniacul lichid nu conduce curentul electric. El dizolvă însă o serie de electroliți și devine relativ bun conducător de curent electric. Are constanta dielectrică 23. Amoniacul lichefiat este de asemenea un bun dizolvant pentru numeroși compuși organici și dizolvă foarte bine metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, dînd soluții colorate albastru intens. Amoniacul lichid are o tensiune de vapori apreciabilă (8,5 atm la 20°) și absoarbe prin vaporizare căldura mediului înconjurător, fapt pentru care se folosește în instalațiile frigorifere. Căldura mare de vaporizare (327 cal/g la Pf) se datorește faptului că amoniacul în stare gazoasă este monomolecular, iar prin lichefiere se polimerizează. La vaporizare, pentru desfacerea moleculelor asociate în molecule simple, este necesară o mare cantitate de căldură în plus peste cea de vaporizare pe care o ia din mediul înconjurător, cum s-a specificat mai sus.

Molecula de amoniac are un dipol apreciabil $1,5 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.; este de așteptat deci să aibă o structură asimetrică. S-a dedus din spectrul de absorbție în infraroșu și din spectrul Raman, că molecula de amoniac are forma piramidală, hidrogenii ocupînd colțurile triunghiului echilateral, iar azotul situîndu-se în vîrfurile piramidei. Structura sa electronică este următoarea:



Proprietăți chimice. Amoniacul este o substanță destul de stabilă la temperatura ordinară. El se descompune însă în elemente prin acțiunea scînteielor electrice, prin iradiere cu lumină ultravioletă sau prin încălzire.

Prin dizolvare în apă, amoniacul se combină parțial cu apa cu formare de hidroxid de amoniu, disociat:



De aceea, soluțiile de amoniac conduc curentul electric. Soluțiile apoase de amoniac au caracter bazic și prezintă toate însușirile bazelor.

Soluțiile hidroxizilor alcalini conduc bine curentul electric, pe cînd cele de hidroxid de amoniu au o conductibilitate mică. Astfel, o soluție de 0, 1 n conține numai 1,3% amoniac ionizat, în timp ce o soluție de aceeași concentrație de hidroxid de potasiu este practic complet disociată. S-ar părea că hidroxidul de amoniu este o bază slabă, ceea ce nu este însă exact.

După cum se vede din prima reacție (1), hidroxidul de amoniu are tendința de a se descompune în apă și amoniac. Echilibrul al doilea (reacția 2) este mult deplasat spre dreapta, adică hidroxidul de amoniu este puternic disociat, fiind o bază tare, dar cum primul echilibru este mult deplasat spre stînga, în soluție vor exista puțin ioni de $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, întocmai ca în cazul unei baze slabe ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$). Această ipoteză este verificată prin faptul că, sărurile de amoniu ale acizilor tari ca NH_4Cl , NH_4NO_3 etc. nu hidrolizează și au o reacție neutră, iar cele ale acizilor slabi ca $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, în urma hidrolizei, au o reacție bazică, întocmai ca și în cazul metalelor alcaline. Asemănarea ionului amoniu cu ionii metalelor alcaline este deosebit de pregnantă la ionul de potasiu (sărurile de amoniu sînt în general izomorfe cu sărurile de potasiu). În rețeaua cristalină, în locul ionului metalului alcalin intră atomul de azot înconjurat de cei patru atomi de hidrogen, constituind ionul de amoniu.

Curba temperaturilor de solidificare a soluției de amoniac în apă prezintă două maxime: unul la punctul de topire la -79° , corespunzător compoziției $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sau NH_4OH și altul la $-78^\circ, 2$, care corespunde compoziției $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sau $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. Existența hidroxidului și a oxidului, stabil numai la temperatură joasă, a fost stabilită prin analiză termică.

Radicalul amoniu nu a putut fi izolat în stare liberă. Existența sa a fost pusă în evidență prin formarea unui amalgam de amoniu dintr-un amalgam de sodiu și clorură de amoniu. Amalgamul de amoniu se descompune repede la temperatura obișnuită în amoniac, mercur și hidrogen.

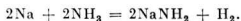
Dacă este aprins în atmosferă de oxigen, amoniacul arde cu flacără roșie și se oxidează la azot elementar:



La fel reacționează amoniacul în soluțiile apoase, în prezență de oxidanți (apă de brom, hipocloriți etc.), de exemplu: clorul și bromul reacționează după ecuația:

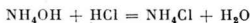


Cu sodiul metalic, amoniacul reacționează la temperaturi ridicate și dă naștere la amidura de sodiu (în absența aerului), folosită pentru fabricarea cianurii de sodiu (NaCN) și în sintezele organice:

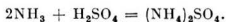


Încălzit cu magneziu dă azotura de magneziu, Mg_3N_2 .

Cu acizii, amoniacul formează săruri de amoniu:



sau:



Întrebuințări. Amoniaca se întrebuințează mult în industrie, la fabricarea acidului azotic și a îngrășămintelor amoniacale, ca: sulfat de amoniu, azotat de amoniu, uree etc. În ultimul timp, ureea se întrebuințează tot mai mult ca îngrășămint și se obține astăzi (mai de mult se obținea plecându-se de la cianamida de calciu) prin acțiunea bioxidului de carbon asupra unei soluții de amoniac, într-o autoclavă, la 150° și 100 at:



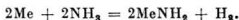
Se obține de fapt carbamat de amoniu $(\text{NH}_4)(\text{CO}_2\text{NH}_2)$, care în condițiile de lucru se descompune. Ureea se întrebuințează în industrie și la fabricarea unor rășini sintetice, prin condensare cu formaldehidă.

Amoniaca în stare lichidă se întrebuințează în industria frigului și pentru diferite studii științifice. Are diverse întrebuințări în industria chimică în laboratoare și medicină.

În comerț se găsește în tuburi de oțel ca amoniac lichiefiat, sau ca amoniac concentrat în soluții apoase de 25—35%.

Derivații metalici ai amoniacului. Se obțin prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi metalici. Când se înlocuiește un singur atom de hidrogen cu un metal, se obțin amide sau amiduri $\text{Me}^{\text{I}}\text{NH}_2$; când se înlocuiesc doi atomi de hidrogen printr-un metal bivalent sau doi atomi de metal monovalent se obțin imide $\text{Me}^{\text{II}}\text{NH}$, iar prin înlocuirea celor trei atomi de hidrogen se obțin azoturi sau nitruri.

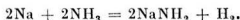
Amide metalice. Se formează prin reacția dintre metal și amoniac lichid:



Reacția care decurge încet este catalizată de prezența urmelor de metale (Pt, Fe) sau oxizi metalici (Fe_2O_3), precum și prin iradiere cu lumină ultravioletă, de lungimi de undă 2 150—2 550 Å.

Amidele joacă un rol deosebit în chimia soluțiilor în amoniac lichid, iar amida de sodiu are și o importanță industrială. Ea se obține prin acțiunea

amoniacului lichid asupra sodiului în prezență de catalizatori, sau prin acțiunea amoniacului gazos uscat asupra sodiului încălzit la 300—350°:



Amidura de sodiu este o substanță cristalină, în stare pură incoloră, bună conducătoare de electricitate în stare topită și în soluție de amoniac lichid. Se topește la 210° și se descompune în vid peste 300°.

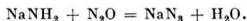
Este o substanță instabilă la aer, oxidându-se la azotit:



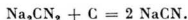
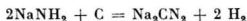
iar cu apa reacționează dând hidroxid și amoniac:



Topitura de amidă reacționează cu multe substanțe: așa, cu protoxidul de azot dă azida de sodiu, iar apa rezultată din reacție descompune excesul de amidură, ca mai sus:



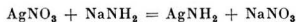
Cu oxidul de carbon amidura de sodiu reacționează dând cianura de sodiu. Cu coșul prin încălzire la 800° se formează întâi cianamidă de sodiu care trece apoi mai departe în cianură:



În scopul obținerii cianurii de sodiu se întrebuițează mult amidura de sodiu; se întrebuițează de asemenea și ca agent de condensare în chimia organică (de exemplu, la sinteza indigoului).

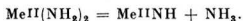
Celelalte amiduri alcaline și amidurile alcalino-pămîntoase se obțin la fel ca amidura de sodiu.

Amidurile metalelor grele se obțin prin acțiunea amidurii de sodiu asupra metalului sau a sărurilor acestuia dizolvate în amoniac lichid:

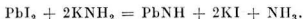


Aceste amiduri, în stare uscată, sînt în general explozive. Se pot obține și prin acțiunea amoniacului asupra combinațiilor de tipul $\text{Me}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, în soluție eterică.

Imide metalice. Se obțin prin încălzirea amidelor, așa cum este cazul imidei de litium și a metalelor alcalino-pămîntoase:



Celelalte imide se obțin din amiduri alcaline și o sare a metalului respectiv dizolvate în amoniac:



Imida de plumb este portocalie și în stare uscată, explozivă.

Amidele și imidele metalice au în general asemănări cu hidroxizii metalici.

Azoturi (nitruri). Azoturile sînt combinații formate de azot cu elemente puternic electro-pozitive, deci îndeosebi cu metale.

Se pot obține prin mai multe căi: prin încălzirea metalelor în curent de azot (Mg, Al), prin descompunerea termică a amidelor așa cum se procedează la prepararea azoturilor alcalino-pămîntoase, prin acțiunea amidurii de potasiu asupra sărurilor metalice dizolvate în amoniac lichid, ca și prin încălzirea metalelor, oxizilor sau clorurilor, într-un curent de amoniac.

Azoturile metalice se împart în două grupări mari:

Azoturi saline, din care fac parte azoturile metalelor din grupele I, II și III principale și secundare, ale sistemului periodic. Ele pot fi considerate ca produși de substituție ai amoniacului și cu apa sau hidroxizii alcalini se descompun cu formare de amoniac.

Azoturi metalice: a doua grupă care cuprinde azoturile metalelor din grupele 4—8 secundare ale sistemului periodic nu mai pot fi considerate ca simpli substituenți ai amoniacului. Ele sînt în general stabile sub acțiunea apei chiar la temperatură ridicată, se topesc relativ greu și se comportă față de lumină și electricitate ca metalele. Prin aceste proprietăți și unele din ele și prin modul de preparare, azoturile se aseamănă mult cu oxizii metalici.

Azoturile semimetalelor și ale metaloizilor se împart de asemenea, în două clase:

Azoturi de tipul diamantului, denumite astfel din cauză că sînt solide, greu volatile și stabile. Din această categorie fac parte azoturile de bor, siliciu și fosfor.

Azoturile metaloidice volatile, care la temperatura ordinară sînt gazoase, lichide, iar în cazul cînd sînt solide sînt instabile și explozive. Aici sînt cuprinse azoturile semimetalelor (Ge, As, Sb) ca și cele de Pb, Sn, Bi.

Derivații halogenați ai amoniacului. Au formula generală NX_3 , dar se cunosc în mod precis doar trifluorura de azot NF_3 și triclorura de azot NCl_3 ; tribromura și triiodura se cunosc numai sub formă de amoniacate.

Trifluorura de azot, NF_3 , a fost obținută într-o aparatură specială, prin electroliza unei topituri a fluorurii acide de amoniu $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, anhidre. Concomitent se formează în cantitate mică și NH_2F , NHF_2 care au caracter-exploziv și se trec peste MnO_2 pentru îndepărtare.

Trifluorura de azot este un gaz incolor, care prin răcire trece într-un lichid incolor, care fierbe la -129° și se solidifică la $-208,5^\circ$. Este insolubilă în apă și în hidroxid de potasiu.

Este o substanță foarte stabilă și numai la temperatură ridicată reacționează cu metalele, semimetalele și metaloizii, formînd fluoruri. Marea sa stabilitate este în concordanță cu valoarea mare a căldurii sale de formare, 26 kcal/Mol.

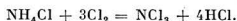
Trifluorura de azot reacționează încet cu apa în stare de vapori, numai dacă e aprinsă, arzînd cu o flacără albăstruie:



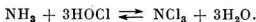
Cu substanțe care cedează hidrogen la temperaturi ridicate și aprinsă cu o scînteie electrică, explodează producînd o lumină roșie-violetă:



Triclorura de azot, NCl_3 . Se formează prin introducerea unui curent de clor într-o soluție saturată de clorură de amoniu:



Se prepară și din acid hipocloros în reacție cu amoniacul:

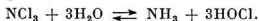


Cele două metode menționate nu sînt practice și se preferă obținerea triclorurii de azot prin electroliza unei soluții concentrate de clorură de amoniu, avînd la suprafață un strat de terebentină. La anod se formează clor care cu amoniacul din soluție dă triclorură de azot, aceasta ridicîndu-se la suprafață sub formă de picături uleioase. Acestea venind în contact cu terebentina explodează încît nu se pot aduna în cantitate prea mare.

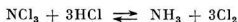
Triclorura de azot este un lichid galben, uleios, insolubil în apă, volatil, cu miros înțepător și iritant pentru ochi și căile respiratorii.

Este ușor solubilă în sulfură de carbon, benzen, tetraclorură de carbon, cloroform, eter, în care dă soluții galbene care nu explodează dar se descompun la lumină.

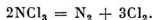
Triclorura de azot este descompusă de apă cu formare de amoniac și acid hipocloros:



Acidul clorhidric concentrat și amoniacul o descompun de asemenea:



Triclorura de azot este foarte nestabilă și încălzită puțin se descompune cu explozie puternică (peste 90°):



Caracterul exploziv este în concordanță cu valoarea negativă mare a căldurii de formare ($-54,7$ kcal/Mol).

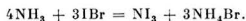
Poate fi conservată numai în soluție de sulfură de carbon, tetraclorură de carbon sau benzen, la întuneric.

Tribromura de azot cunoscută ca amoniacat, $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, se obține prin acțiunea vaporilor de brom asupra amoniacului la 100° sau dintr-un amestec de brom și amoniac, supus descărcărilor electrice.

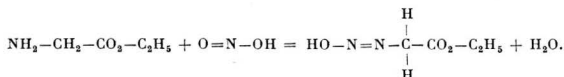
Amoniacaatul este o substanță solidă, roșie, solubilă în amoniac lichid și eter în care dă soluții incolor. Este foarte instabilă, cedind amoniac chiar la -67° , cu care apoi reacționează după reacția:



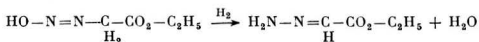
Triiodura de azot se obține ca $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$, prin acțiunea iodului asupra amoniacului în soluție apoasă sau alcoolică. Este un solid negru, extrem de instabil, explodind în stare uscată prin simplă atingere. Este un oxidant puternic. Se pare că se poate obține și în stare liberă din combinația KIBr_2 și amoniac gazos:



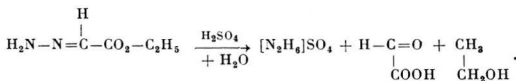
Hidrazina, N_2H_4 sau $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. Hidrazina numită și diamidă a fost descoperită de Curtius, în anul 1889, care o prepară plecând de la esterul amido-acetic pe care îl tratează cu acid azotos, obținând intermediar esterul diazoacetic:



Prin reducerea esterului diazoacetic se obține esterul hidrazin-acetic:

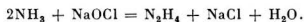


care hidrolizând în mediu sulfuric dă naștere la sulfat de hidrazoniu, acid glixilic și alcool:



În 1892, Thiele o obține plecând de la guanidină.

Astăzi se prepară prin acțiunea hipocloritului de sodiu asupra amoniacului, în prezența gelatinei sau clei în mediu puternic alcalin:

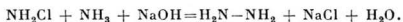


După cum se vede, fiecare moleculă de NH_3 pierde sub acțiunea oxidantului câte un atom de hidrogen, iar cei doi radicali $-\text{NH}_2$ se unesc între ei pentru a forma hidrazina.

De fapt, în prima fază se formează cloramina:



care în mediu puternic alcalin, reacționează cu amoniacul:



Se lucrează în mediu alcalin pentru a neutraliza acidul clorhidric care ar rezulta din reacție.

Cleiul sau gelatina au rolul de a absorbi ionii metalici conținuți de reactivii întrebuințați și care ar cataliza reacția de oxidare a cloraminei la azot:

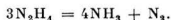


Pentru separarea hidrazinei se adaugă acid sulfuric, deoarece sulfatul de hidrazină (mai corect sulfatul de hidrazoniu) este greu solubil în apă și se separă într-o formă cristalină.

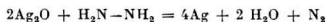
Sulfatul de hidrazină încălzit cu hidroxid de potasiu trece în hidratul de hidrazină $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lichid incolor, cu caracter alcalin și care fumegă la aer. Acest lichid uleios fierbe la 120° și se solidifică la -40° . Încălzind hidratul cu hidroxid de sodiu solid se obține hidrazina liberă care se distilă.

Hidrazina este un lichid incolor care fumegă puternic și are miros slab de amoniac. Fierbe la $113,5^\circ$ și se solidifică la $1,4^\circ$; se amestecă cu apa și alcoolul în orice proporție.

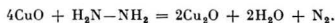
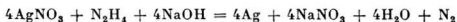
Încălzită la temperatură ridicată, se descompune cu explozie după reacția:



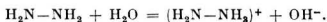
Este un reducător puternic și se folosește în acest scop. Reduce de exemplu: I_2 la HI , sărurile de argint la argint metalic, oxidul cupric la oxid cupros, sărurile de mercur la mercur metalic. Reducerea are loc în mediu alcalin:



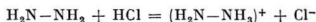
sau



Hidrazina este o bază mai slabă ca amoniacul și în soluție apoasă pune în libertate ioni de oxidril $-(\text{OH}^-)$



Cu acizii, hidrazina formează săruri disociabile ca și amoniacul. Cu acidul clorhidric formează monoclorură de hidrazoniu:



sau diclorura de hidrazoniu:



Cu acidul sulfuric dă sulfatul de hidrazoniu:



Această proprietate de a da săruri de hidrazoniu este explicată prin structura sa electronică, avînd două perechi de electroni liberi la azot, la care se pot adîiona protonii:



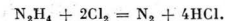
În afara sulfatului de hidrazoniu, celelalte săruri sînt ușor solubile în apă, la rece. Sulfatul e solubil numai la cald prin răcire putînd fi recristalizat. Sărurile de hidrazină, frumos cristalizate, sînt ușor hidrolizabile, mai hidrolizabile decît cele de amoniu, deoarece hidrazina este o bază slabă.

Hidrazina este o substanță reactivă; într-o atmosferă de azot uscat reacționează cu sodiul dînd hidrazida de sodiu $\text{H}_2\text{N}-\text{NHNa}$, substanță cristalină, explozivă sub acțiunea oxigenului din aer și a umidității.

Hidrazina, fiind un reducător, se oxidează cu timpul la aer dînd apă și azot:

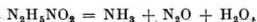


Cu halogenii reacționează astfel:

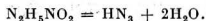
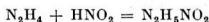


Cu acidul azotos reacționează în două feluri:

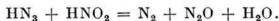
În mediu neutru:



iar în mediu puternic acid:



Acidul azothidric format reacționează parțial cu acidul azotos:

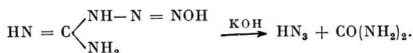


Hidrazina și derivații săi, care se pot obține prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali organici, sînt folosiți ca reducători și în multe sinteze de medicamente.

Acidul azothidric, HN_3 ; $\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$. Această combinație numită și azoimidă a fost preparată de Curtius, în anul 1890. S-a obținut plecîndu-se de la amidoguanidină care, tratată cu acidul azotos, dă diazoguanidină:



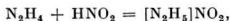
Aceasta, în prezența alcaliilor, suferă o scindare, trecînd în acid azothidric:



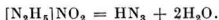
Acidul azothidric se obține și din hidrazină și acid azotos:



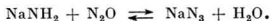
Cu un randament mai bun se obține prin acțiunea azotitului de etil asupra sulfatului de hidrazoniu, în mediu alcalin și distilînd cu acid sulfuric. Se obține intermediar azotit de hidrazoniu:



care se descompune:



O sare a acidului azothidric, azida de sodiu, se prepară industrial prin trecerea unui curent de protoxid de azot în amidură de sodiu topită (190°):



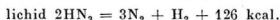
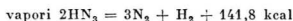
Echilibrul este deplasat spre dreapta, deoarece apa care rezultă din reacție reacționează cu amidura de sodiu.

Azida pune în libertate acidul prin acidulare cu H_2SO_4 :



Se distilă apoi în vid la 45° și se usucă cu clorură de calciu.

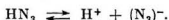
Acidul azothidric este un lichid incolor, cu miros puternic și foarte nestabil. Prin încălzire se descompune în elemente, cu explozie, atât în stare de vapori cît și lichid:



Fierbe la 37° și se solidifică la -80° , iar vaporii provoacă inflamația mucoaselor.

Este un acid slab, de tăria acidului acetic:

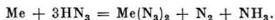
$$(K_{20}^\circ\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-5})$$



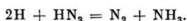
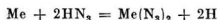
Este un oxidant puternic; oxidează iodura de potasiu la iod:



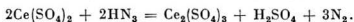
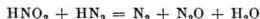
Avînd caracter oxidant, dizolvă ca și acidul azotic o serie de metale, ca: Zn, Cu, Mg, Mn, Al, fără degajare de hidrogen:



Hidrogenul, care rezultă de fapt din reacție, reduce o parte din acidul azothidric la azot și amoniac:

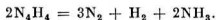


Față de oxidanți mai puternici, acidul azothidric este un reducător: astfel este oxidat de iod (în prezență de tiosulfat), de acidul azotos, de sărurile cerice:



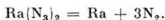
Unele săruri ale acidului azothidric, azidele, explodează cu violență la lovire. Pe această însușire se bazează folosirea azidei de plumb $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ și argint, AgN_3 , ca detonator în locul fulminatului de mercur.

Și azida de amoniu explodează prin încălzire, chiar mai puternic decît praful de pușcă, mai slab însă decît azidele de plumb și argint:



Azidele. Sărurile acidului azothidric—azidele—sînt în general solubile în apă. Cele de argint, AgN_3 , plumb, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ și azida mercurasă, HgN_3 , sînt greu solubile, întocmai ca și halogenurile. Azida de argint este însă solubilă în acid azotic diluat, spre deosebire de clorura de argint.

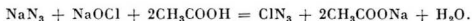
Azidele alcaline și alcalino-pămîntoase pot fi topite fără să se descompună; numai la o încălzire accentuată, 100—350° se descompun în azot și metal cu mai puțină sau mai multă violență, de la caz la caz. Prin această descompunere se pot prepara în stare pură: sodiul, bariul, radiul:



Constituția formulei acidului azothidric stabilită prin studiul spectrelor Raman și în ultraviolett pare a fi liniară. Aranjarea liniară a atomilor de azot a fost confirmată prin studiul roentgenografic al azidelor cristaline.

Derivații halogenați ai acidului azothidric. Au formula generală XN_3 , în care $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ și sînt substanțe extrem de explozive.

Clorazida, ClN_3 , a fost preparată din hipoclorit de sodiu și azida de sodiu în mediu acetic:



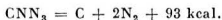
Combinația este un gaz incolor ce explodează în contact cu o flacără. *Bromazida*, BrN_3 , se obține din azida de sodiu și brom și este un lichid incolor, exploziv.

Iodazida, IN_3 , se obține din azida de argint și iod:



Este o substanță cristalină, gălbuie (pură, probabil incoloră), extrem de explozivă, solubilă în solvenți organici, mai ales în eter.

Cianazida, CNN_3 , obținută prin acțiunea bromurii de cianogen asupra unei soluții apoase și rece de azidă de sodiu, se extrage cu eter sub formă de cristale incolor care, prin lovire sau încălzire la 170°, explodează puternic:

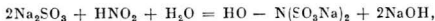


Hidroxilamina, $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, este un produs intermediar de reducere a diferiților compuși oxigenați ai azotului, la amoniac. Prepararea ei se bazează tocmai pe reducerea acestor combinații oxigenate ale azotului care se face cu randament mic, ridicînd astfel mult prețul hidroxilaminei față de cel al hidrazinei.

Se prepară prin două metode mai importante.

Prin procedeul Raschig se prepară prin acțiunea acidului azotos (nitrit de sodiu în mediu acid) asupra sulfitului acid de sodiu, lucrînd în soluții concentrate, puternic răcite și în mediu acid.

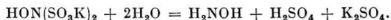
Are loc, în prima fază, formarea hidroxilamindisulfonatului de sodiu:



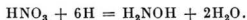
care cu clorură de potasiu precipită sub forma sării de potasiu:



Prin hidroliza produsului rezultat la cald se obține sulfat de hidroxilamină (hidroxilamină + H_2SO_4):



Printr-o metodă mai modernă, procedeul Tafel, hidroxilamina se prepară prin reducerea electrolică a acidului azotic cu un catod de mercur sau de plumb, în mediu de acid sulfuric 50%:



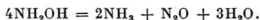
Prin metodele de mai sus se obțin, de fapt, sărurile respective și nu hidroxilamina liberă. Aceasta se obține prin tratarea sărurilor cu baze puternice și distilare în vid. Se preferă însă prepararea sărurilor hidroxilaminei, din cauza tendinței de explozie a hidroxilaminei libere.

Proprietăți fizice: se prezintă sub formă de cristale incolor care se topesc la 33°; fierbe la 57° (presiune 22 mm Hg) și se dizolvă în apă în orice proporție.

Proprietăți chimice: este mai instabilă decât hidrazina, descompunându-se chiar slab încălzită, iar la 100° se descompune cu explozie:

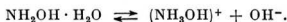


În parte se descompune și după reacția:



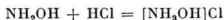
Și în soluție apoasă este instabilă, în special în mediu alcalin.

Ea este o bază mai slabă decât amoniacul, în soluție apoasă se combină parțial cu apa și conduce la hidratul de hidroxilamină care se disociază:

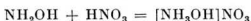


Se vede asemănarea cu NH_4^+OH^- , în care un atom de hidrogen e înlocuit cu o grupare oxidril.

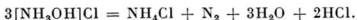
Cu acizii, hidroxilamina formează săruri, dintre care mai cunoscută în comerț este clorhidratul de hidroxilamină, disociabil:



sau



Fiind o bază mai slabă decât hidroxidul de amoniu, sărurile hidroxilamini hidrolizează mai puternic în apă; au deci un caracter mai acid decât cele de amoniu. Deși sărurile sînt mai stabile decât baza liberă, totuși și acestea se descompun prin încălzire:

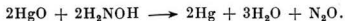


Azotitul de hidroxilamoniu se descompune întocmai ca și azotatul de amoniu, cu care este izomer, dar la temperatură mai joasă:

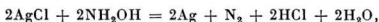


Hidroxilamina dă combinații de tipul: H_2NONa , $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Ga}$, $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Zn}$, prin acțiunea cu metalele respective, ceea ce denotă caracterul său slab acid în aceste situații. Aceste substanțe sînt în majoritate explozive.

În mediu alcalin, hidroxilamina este un reducător mai slab decât hidrazina. Reduce, de pildă, oxidul de mercur și sărurile lui pînă la Hg metalic:



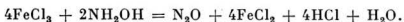
Sărurile de argint sînt reduse la argint metalic:



cele cuprice la oxid cupros:



La cald, în mediu slab acid, sărurile ferice sînt reduse la săruri feroase:



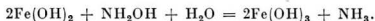
Reacțiile au loc cu degajare de azot sau protoxid de azot.

Tot în mediu acid sărurile de aur sînt reduse la aur metalic.

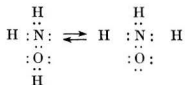
Hidroxilamina este oxidată de oxidanți puternici, ca: apă oxigenată, acid azotos, permanganat de potasiu, hipoclorit de sodiu, la N_2O , NO, HNO_2 , după condițiile de lucru.

Deoarece poate fi redusă la amoniac, ea poate reacționa ca oxidant față de reducători puternici, ca: Sn^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} etc.

Din același motiv oxidează, de exemplu, hidroxidul feros în hidroxid feric:



În ce privește constituția sa, pare a exista o tautomerie între două formule:



Sărurile hidroxilaminei sînt întrebuințate în chimia analitică drept reducător, iar în chimia organică pentru obținerea oximelor.

OXIZII ȘI ACIZII AZOTULUI

În tabela 31 se văd oxizii și acizii azotului:

TABELA 31

Formula oxidului	Denumirea oxidului	Formula acidului	Denumirea acidului
N_2O	Protoxid de azot	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	acid hipoazotos
NO	Oxid de azot	—	—
N_2O_3	Trioxid de azot	HNO_2	acid azotos
NO_2	Bioxid de azot	—	—
N_2O_4	Tetroxid de azot	—	—
N_2O_5	Pentoxid de azot	HNO_3	acid azotic
$\text{NO}_3(\text{N}_2\text{O}_6)$	Peroxid de azot		

Trioxidul de azot este o substanță definită numai în stare lichidă, probabil și solidă. În stare gazoasă, este disociat în mare parte în NO și NO_2 .

Tetroxidul, N_2O_4 , există ca atare numai la temperaturi joase. La temperatura ambiantă este în mare cantitate disociat în NO_2 . Dînd cu hidroxizii alcalini un amestec de azotit și azotat, poate fi considerat ca anhidrida mixtă a acidului azotos și azotic.

Compusul oxigenat, NO_3 , este probabil un peroxid a cărui formulă nu a fost precizată definitiv dacă este simplă (NO_3) sau dublă (N_2O_6).

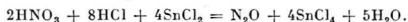
Dintre acizii oxigenați ai azotului au fost izolați în stare pură acidul hipoazotos, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, instabil și acidul azotic, HNO_3 ; se cunosc însă sărurile acidului azotos și nitroxilic, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Se cunoaște și acidul peroxiazotic și există probabil și acidul peroxiazotos, ambii foarte instabili. Cel mai stabil în stare pură este deci acidul azotic care este și cel mai important.

Vom descrie întâi oxizii, apoi acizii.

Protoxidul de azot, N_2O ; $\text{N}\equiv\text{N}=\text{O}$ (sau oxidul azotos sau suboxidul de azot). A fost preparat de Priestley în anul 1772, iar în 1799, Davy îl prepară după metoda indicată de Berthollet și îi determină compoziția și acțiunea sa fiziologică.

Se prepară, cum s-a văzut mai înainte, prin descompunerea azotitului de hidroxilamoniu.

Se poate prepara impurificat cu alți produși de reacție (NO , NO_2) prin reducerea acidului azotic cu zinc, aluminiu, fier. Reducerea se poate face și cu clorură stanoasă, în mediu de acid clorhidric:



Cel mai mult se prepară însă prin încălzirea azotatului de amoniu la 170° (Berthollet):

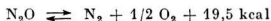


Reacția fiind exotermă, trebuie avut grijă să nu se ridice prea mult temperatura, pentru a nu se produce explozie. La temperatură ridicată are loc și o formare de azot, oxizi superiori ai azotului și acid azotic. Gazul se purifică reținându-se oxizii superiori de o soluție de permanganat de potasiu, iar vaporii de acid azotic cu hidroxid de sodiu. Gazul se culege pe apă caldă, mercur sau hidroxid de potasiu și conține încă azot.

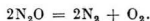
Este un gaz incolor, cu miros dulceag; inspirat produce o stare de beție din care cauză s-a numit „gaz ilariant” și se folosește ca narcotic în chirurgie. Se lichefiază destul de ușor și se păstrează în cilindri de oțel.

Deoarece nu întreține respirația, neputându-se disocia în plămâni în oxigen și azot, se întrebuințează mai ales pentru anestezie îndelungată, în amestec cu oxigen (20% O_2 , 80% N_2O). Fiind mai volatil decât alți narcotici, se elimină repede din organism.

Oxidul azotos lichid fierbe la $-89^\circ,5$ și se topește la $-102^\circ,4$. Greutatea unui litru de N_2O la 0° și 760 mm Hg este de 1,9804. Este solubil în apă (la 0° un litru de apă dizolvă 1,3052 litri N_2O , iar la 25° 0,5962 l N_2O), încât la preparare gazul se culege în apă caldă. Este mai solubil în alcool (1 l alcool dizolvă la 0° 4,178 l N_2O) și îndeosebi în alcoolii superiori (amilic). N_2O este o combinație endotermă:



și din punct de vedere chimic este foarte stabil; nu se descompune decât la 700° :



Astfel întreține arderea cărbunelui, fosforului, sulfului unor metale și substanțelor care au afinitate față de oxigen.

Protoxidul de azot are însușiri oxidante slabe. Aprinzând un amestec de protoxid și hidrogen se produce o explozie destul de puternică:



Un amestec de amoniac și oxid azotos explodează și mai puternic:



În ce privește constituția acestui oxid, mult discutat în trecut, se pare că astăzi există dovezi sigure. Din punct de vedere chimic i se putea da atât o formulare liniară cât și una ciclică. Prin faptul că molecula oxidului azotos are un moment de dipol mic $= 0,14 \cdot 10^{-18}$, formularea ciclică se exclude, iar în urma analizei roentgenografice s-a stabilit că aranjarea atomilor în moleculă este liniară, întocmai ca la bioxidul de carbon. Tot o structură liniară a acestui oxid în stare de vapori este indicată și prin determinări de difracție de electroni. Din aceste fapte și din aceea că atât protoxidul de azot, cât și bioxidul de carbon, au același număr de electroni (16), sînt izostere, ar rezulta că molecula protoxidului are o structură liniară, simetrică, negată însă de existența unui moment de dipol. În concordanță cu aceasta și cu rezultatele obținute din studiul spectrului în infraroșu rezultă că singura formulare veridică ar fi aceea liniară, asimetrică $N \equiv N = O$, verificată de altfel și din studiul spectrului Raman al substanței.

După Pauling ar exista o rezonanță între două structuri:

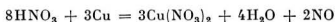


Oxidul de azot, NO; $N = O$. A fost obținut de Priestley în 1772, prin acțiunea mercurului asupra acidului azotic diluat. Industrial se prepară direct din elemente, la temperatura arcului electric:

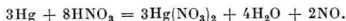


Metoda este studiată la fabricarea acidului azotic.

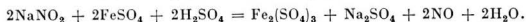
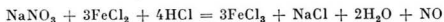
În laborator se prepară prin reducerea acidului azotic (HNO_3) diluat, în prezența cuprului sau a bioxidului de sulf:



În loc de cupru se poate întrebuința mercur:



Monoxidul de azot se mai poate obține și prin reducerea azotaților și a azotiților cu săruri feroase:

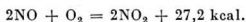


Pentru a-l obține în stare pură se tratează un amestec de acid azotic și acid sulfuric cu mercur:

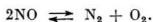


Mercurul este oxidat la sulfat mercurios, cum se vede din reacție, care reduce cantitativ oxizii superiori ai azotului la monoxid.

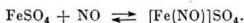
Proprietăți fizice: monoxidul de azot este un gaz incolor cu greutatea specifică 1,039. Prin răcire, trece într-un lichid incolor care fierbe la -151° și se solidifică la -163° . În apă se dizolvă foarte puțin, 0,07 l NO într-un litru de apă, la 0° și 0,05 la 15° . Este practic insolubil într-o soluție apoasă saturată de clorură de sodiu. Având 11 electroni pe învelișul exterior, ca orice gaz, care are număr impar de electroni, este paramagnetic. În contact cu oxigenul din aer se oxidează spontan la bioxid de azot (hipoazotită) de culoare brună:



Oxidul de azot este un oxidant mai puternic decât protoxidul de azot, la temperaturi de peste 700° , când începe să se disocieze în elemente:



Caracteristice pentru oxidul de azot sînt reacțiile de adiție. De exemplu, el poate da și unele săruri: sulfatul feros reacționează cu oxidul de azot, dînd combinația complexă, brună $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$



Combinația este labilă, descompunîndu-se prin încălzire cu degajarea monoxidului.

Prin tratarea în condiții speciale a monoxidului cu acid clorhidric se formează compusul de adiție $\text{NO} \cdot \text{HCl}$, de culoare roșie. Este o combinație stabilă, în stare solidă, care poate fi topită numai sub presiune mare. Formula care i se dă, datorită caracterului său salin, este: $[\text{NOH}]\text{Cl}$.

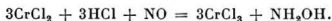
Monoxidul de azot este oxidat de: acidul hipocloros, acidul cronic, acidul permanganic, pînă la acid azotic:



Reducătorii îl reduc în diferite feluri: în soluție apoasă, bioxidul de sulf îl reduce la oxid azotos, N_2O :



Sărurile de Cr^{2+} îl reduc în soluție neutră la amoniac, iar în soluție acidă la hidroxilamină:



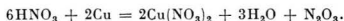
Cu reducători energici e redus la azot. Aprinzînd un amestec de hidrogen și monoxid de azot, acesta arde cu o flacără albă:



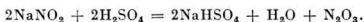
Sulfurul aprins se stinge într-un curent de NO, pe cînd cărbunele, fosforul, magneziul, ard intens. În amestec cu sulfura de carbon, monoxidul de azot arde cu o flacără albastră.

Trioxidul de azot (anhidrida acidului azotos), N_2O_3 ; . Se poate pre-

para prin reducerea acidului azotic, de concentrație mijlocie, cu un reductor oarecare (exemplu Cu):



Sau mai bine prin acidularea unei soluții de azotit de sodiu:



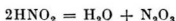
Reducerea acidului azotic se poate face și cu anhidridă arsenioasă, la cald, condensînd vaporii apoi într-un vas răcit:



Prin reducerea acidului azotic, nu prea concentrat ($D = 1,2$) se formează un amestec de NO și NO₂, care se combină prin răcire:

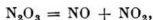


Teoretic putem considera că trioxidul de azot rezultă din două molecule de acid azotos prin eliminarea unei molecule de apă:



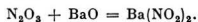
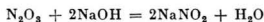
și deci este anhidrida acidului azotos.

Trioxidul de azot este un lichid albastru și nestabil. La -102° se solidifică, dînd cristale albastre, iar peste -10° se descompune după reacția:

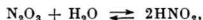


încît la 25° doar 10% rămîne ca parte nedisociată de N₂O₃.

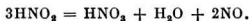
Comportarea chimică a trioxidului de azot este aceea a unei anhidride: reacționează cu bazele și cu oxizii metalelor pentru a da săruri ale acidului azotos (azotiți):



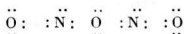
Sub 0° reacționează cu apa, cu formarea unei soluții de acid azotos:



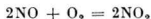
care apoi se descompune:



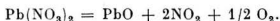
Structura electronică este următoarea:



Bioxidul de azot (hipoazotida), NO_2 ; $\text{O} = \text{N} = \text{O}$. Bioxidul de azot se prepară ușor din oxid de azot și oxigenul din aer:



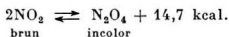
sau prin descompunerea termică a azotatului de plumb:



Oxigenul rezultat din reacție împiedică formarea oxizilor inferiori. Bioxidul de azot se separă de oxigen prin răcire cu gheață, când se condensează numai bioxidul.

În cantități mari, în industrie se obține la fabricarea acidului azotic prin oxidarea catalitică a amoniacului.

Bioxidul de azot este un gaz de culoare brună. Se lichefiază la $+21^\circ$ și se solidifică la -11° . Bioxidul de azot este stabil la temperaturi de peste 150° . Sub această temperatură, două molecule se unesc pentru a forma tetroxidul de azot:



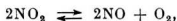
Ecilibrul se deplasează spre dreapta cu scăderea temperaturii; prin coborîrea temperaturii culoarea se deschide, iar prin ridicarea ei culoarea brună se intensifică.

La presiunea de o atmosferă, pentru diferite temperaturi corespund următoarele procente de N_2O_4 disociate în NO_2 :

27°	50°	100°	135°
20%	40%	89%	98,7%.

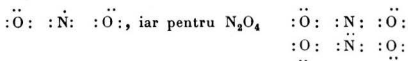
Peste 135° există numai molecule simple de NO_2 ; iar lichidul și cristalele sînt constituite din molecule polimerizate N_2O_4 .

La 200° începe disocierea bioxidului de azot:

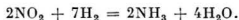


care este completă la 650° .

Bioxidul de azot este paramagnetic, iar tetroxidul—diamagnetic. Unirea celor două molecule de NO_2 se datorește tendinței de împerechere a electronului singuratic din NO_2 a cărui existență este dedusă și din numărul impar de electroni din moleculă. Culoarea brună se pare a se datora tot existenței electronului singuratic. Structura electronică este următoarea:

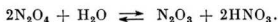


Bioxidul de azot este un oxidant energetic. Metaloizii ca: sulf, fosfor, carbon, continuă să ardă în atmosferă de NO_2 , atunci când sînt aprinși. Bioxidul de azot este redus de hidrogen în prezență de platină sau nichel fin divizat, la amoniac:

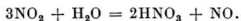


Un amestec de NO_2 și CS_2 aprins explodează puternic. Și metalele ard în atmosferă de NO_2 ; potasiul se aprinde la rece, sodiul numai prin slabă încălzire. La $200\text{--}300^\circ$ magneziul, cuprul, argintul trec în oxizi sau azotați.

Cu puțină apă rece, tetroxidul de azot dă o soluție albastră inițial, datorită formării în primă fază a anhidridei azotoase:



Anhidrida azotoasă descompunîndu-se în NO_2 și NO final rezultă acid azotic și oxid de azot:



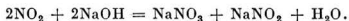
Cum N_2O_3 dă cu apa acid azotos, se poate considera că prin dizolvarea bioxidului de azot în apă, rezultă acid azotic și acid azotos care fiind instabil se descompune în acid azotic, cu degajare de NO :



Teoretic am putea considera hipoazotida ca derivînd de la o moleculă de acid azotic și una de acid azotos:

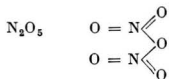


de aceea se comportă ca anhidrida mixtă a acizilor azotic și azotos, de exemplu, față de hidroxizi cu care dă azotat și azotit:



NO_2 atacă puternic mucoasele respiratorii și acționează asupra mușchilor inimii.

Pentoxidul de azot (anhidrida acidului azotic)



Henri Sainte-Claire-Deville prepară pentoxidul de azot prin acțiunea clorului uscat asupra azotatului de argint:



Poate fi considerat ca rezultând din deshidratarea a două molecule de acid azotic:

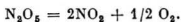


Se distilă amestecul în vid la temperatura ordinară, iar vaporii se prind într-un vas răcit încît se solidifică.

Aceasta este chiar metoda de preparare. Pentru a absorbi apa care se formează și a evita refacerea acidului azotic se adaugă pentoxid de fosfor, P_2O_5 , care este un deshidratant puternic:



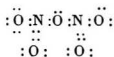
Pentoxidul de azot este o substanță solidă incoloră care se topește la 30° și fierbe la 45° (cu descompunere). E stabil numai la temperaturi joase; la temperatura obișnuită se descompune cu formare de bioxid de azot:



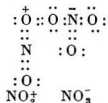
Are proprietăți oxidante, iar cu apa dă acid azotic:



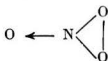
Structura electronică a lui este:



în stare gazoasă,
iar în stare cristalină:



Peroxidul de azot, NO_3 . Peroxidul de azot a fost preparat prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec format din 20 de părți NO_2 și o parte O_2 la presiunea de 1 mm Hg, într-un aparat răcit cu aer lichid. Raportul amestecului de gaze trebuie respectat, căci la un exces de oxigen se obține ozon, iar în lipsa acestuia N_2O_3 . La temperatura joasă a aerului lichid, se depune pe pereții aparatului o substanță albă. La -140° , substanța se descompune în NO_2 și O_2 . Datorită instabilității ei nu i s-a putut determina greutatea moleculară, ci numai formula NO_3 și ar fi un monomer:



așa cum reiese din faptul că se condensează la o temperatură foarte joasă și cu apa nu dă apă oxigenată. Cu hidroxizii alcalini dă un amestec de azotit și azotat alcalin, cu degajare de oxigen.

În urma unor cercetări rezultă că se formează intermediar și prin acțiunea ozonului asupra bioxidului de azot:

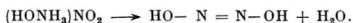


iar apoi

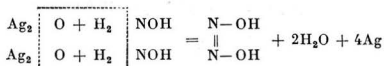


Acizii azotului. *Acidul hipoazotos*, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$; $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$.

Se prepară din azotitul de hidroxilamină (ce se poate obține din acid azotos HNO_2 și hidroxilamină H_2NOH) care se descompune în acid hipoazotos și apă:



Se obține în cantitate mică și prin oxidarea hidroxilaminei cu oxid de argint, oxid de cupru sau oxid de mercur:

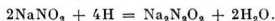
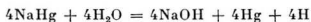


Prepararea sării de potasiu din hidroxilamin—sulfonatul de potasiu și hidroxid de potasiu, prin topire, se face cu un randament mai bun:



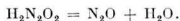
Topitura se dizolvă în apă, iar hipoazotitul se precipită ca hipoazotit de argint, prin adăugarea azotatului de argint.

Una din metodele cele mai bune de preparare este aceea de reducere a azotitului de sodiu, în soluție apoasă răcită cu gheață, cu amalgam de sodiu lichid:



Soluția se neutralizează cu acid acetic sau azotic diluat și se precipită hipoazotitul de argint, de culoare galbenă, prin adăugare de azotat de argint. Acidul se obține prin tratarea hipoazotitului de argint cu o soluție eterică de acid clorhidric. Clorura de argint care rezultă se filtrează, iar eterul se evaporă în vid.

Acidul hipoazotos formează cristale incolor care explodează prin încălzire. Prin încălzirea soluției de acid hipoazotos se obține protoxid de azot:



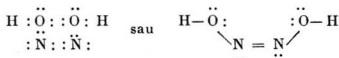
Reacția nu este reversibilă și oxidul azotos nu poate fi considerat anhidrida acidului hipoazotos. Acidul hipoazotos, fiind un acid bibazic, dă două feluri de săruri: acide $\text{Me}^1\text{HN}_2\text{O}_2$, foarte puțin stabile, și neutre $\text{Me}_2^1\text{N}_2\text{O}_2$, mult mai stabile. Atît sărurile acide cît și cele neutre, în apă hidrolizează și, ca urmare, au o reacție alcalină.

Hipoazotiții au în soluție acidă un caracter reducător: reduc permanganatul de potasiu la Mn^{2+} :



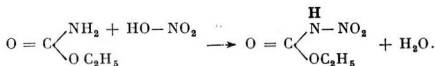
Formularea dublă a acidului hipoazotos este adevărată de existența a două feluri de săruri, de determinările de greutate moleculară a acidului prin metoda crioscopică, cît și de faptul că hipoazotitul de argint, tratat cu iodură de etil, dă hipoazotitul de etil a cărui greutate moleculară corespunde formulei $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Formularea electronică a acidului hipoazotos este:

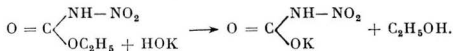


Un izomer al acidului hipoazotos, cu aceeași formulă brută $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, este nitramida care poate fi considerată ca amida acidului azotic, provenind prin înlocuirea radicalului $-\text{OH}$ din formula acidului azotic ($\text{HO}-\text{NO}_2$), cu gruparea $\text{NH}_2(\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2)$.

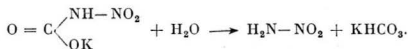
Nitramida a fost preparată de Tiele în 1895, prin reacții destul de complicate. A tratat uretanul, în prezența acidului sulfuric ca deshidratant, cu acid azotic obținînd nitroureanul:



Aceasta se tratează cu hidroxid de potasiu, obținîndu-se nitrocarbamatul de potasiu:



Prin hidroliza acestuia cu acid sulfuric diluat și răcire cu gheață, se obține nitramida:



Nitramida se prezintă sub formă de cristale albe strălucitoare, care se topesc între $72-75^\circ$ și sînt solubile în apă, alcool și eter. În soluție apoasă

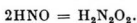
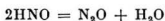
are un caracter acid și se descompune încet cu degajare de N_2O și repede sub acțiunea catalitică a alcaliilor.

S-a reușit să se precipite sarea de mercur, HgN_2O_2 , instabilă, dintr-o soluție acidulată și răcită la 0° .

Nitramida, după reacțiile pe care le dă, pare a exista în două forme ce se află în echilibru care este mult deplasat spre dreapta:



Hidrura de nitrosil, HNO , a fost obținută de Harteck (1933) din hidrogen atomic și monoxid de azot, la temperatură joasă sau prin acțiunea oxigenului atomic asupra amoniacului. Substanța galbenă solidă se depune pe pereții vasului răcit cu aer lichid. La -95° se descompune în N_2O (20%) și $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (80%):

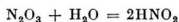


S-a obținut și combinația incoloră $(\text{NaNO})_n$ din monoxid de azot și sodiu dizolvat în amoniac lichid. Substanța care este lichidă este diferită de hipozotitul de sodiu; este instabilă și prin dizolvare se descompune cu degajare de N_2O .

Acidul azotos, HNO_2 ; $\text{HO}-\text{N}=\text{O}$, Nu se cunoaște în stare liberă, ci numai sub formă de soluție apoasă; se cunosc însă sărurile lui: azotiții. În mod obișnuit, acidul azotos se prepară din azotiți alcalini și un acid:



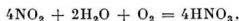
Acidul azotos se mai formează la dizolvarea trioxidului de azot în apă rece.



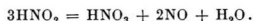
sau prin dizolvarea bioxidului de azot în apă, în absența aerului:



Dacă această dizolvare se face în prezența oxigenului din aer, oxidul de azot, NO , se oxidează la bioxid de azot, NO_2 , și în loc de acid azotos se obține acid azotic, HNO_3 :



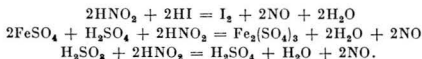
Acidul azotos se descompune foarte ușor după ecuația:



Nici chiar soluțiile de acid azotos nu sînt stabile, decît sub temperatura de 5° .

Marea tendință de descompunere a acidului azotos explică și marea lui reactivitate. El oxidează unele substanțe și pe altele le reduce. Astfel,

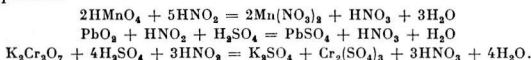
acidul azotos oxidează acidul iodhidric la iod, iar el se reduce la oxid de azot; oxidează, de asemenea, sărurile feroase, acidul sulfuros:



În mod asemănător se oxidează bioxidul de sulf la acid sulfuric:



Acidul permanganic, HMnO_4 (preparat din permanganat de potasiu KMnO_4 și acid sulfuric), este redus la azotat de mangan $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, iar acidul azotos se oxidează la acid azotic; reduce de asemenea bioxidul de plumb, bicromatul de potasiu:



Cu reducători energici, ca: amalgam de sodiu, hidrogen născînd obținut electrolitic, acidul azotos trece în diferite combinații:



Acidul azotos este un acid slab. La 18° , constanta de disociere $K = 4,5 \cdot 10^{-4}$:



și prezintă toate proprietățile acizilor (cu bazele, de exemplu, dă naștere la săruri). Sărurile acidului azotos se numesc azotiți sau nitriți. Azotitul de argint galben este greu solubil în apă rece.

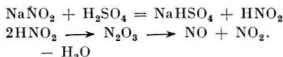
Nitriții alcalini, care sînt cei mai importanți, se fabrică prin încălzirea nitraților cu plumb:



sau mai bine din trioxid de azot cu hidroxizi:

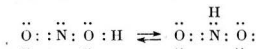


Azotiții tratați cu acizi concentrați se descompun cu degajare de NO_2 :



Azotitul de sodiu este vasodilatator și se întrebuințează în medicină împotriva astmei și a anghinei pectorale. Azotitul de amil este întrebuințat împotriva hipertensiunii arteriale.

Azotiții au următoarea constituție: $[\ddot{\text{O}} : \ddot{\text{N}} : \ddot{\text{O}}]^-$, pe cînd acidul liber poate exista în două forme, după cum hidrogenul se fixează la azot sau oxigen:



De aceea, acidul azotos poate forma două feluri de derivați organici: esterii azotoși $\text{ON}(\text{OR})$ și nitrocombinații, $\text{R} \cdot \text{NO}_2$.

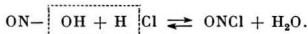
A fost obținută amida acidului azotos, nitrosamida, $\text{ON} \cdot \text{NH}_2$, din anhidridă azotoasă și amoniac, la temperaturi scăzute. Dizolvată în amoniac lichid, are o culoare roșie și se descompune extrem de ușor:



A fost obținut și acidul peroxiazotos, $\text{O} = \text{N} - \text{O} - \text{OH}$, prin acțiunea ozonului asupra azidelor alcaline. Soluția galben-portocalie, cu miros de hipoclorit, are un caracter oxidant și este foarte instabilă. Se pare că sărurile lui alcaline ar fi ceva mai stabile dar nici ele, ca și acidul, nu au fost obținute în stare pură.

Combinații de nitrosil sînt compușii care au gruparea $-\text{NO}$ și sînt considerate ca anhidride mixte ale acidului azotos cu diferiți acizi.

Clorura de nitrosil se prepară din acid azotos și acid clorhidric, după reacția:



Reacția fiind reversibilă, prepararea trebuie executată în absența apei, din anhidridă azotoasă lichidă, în prezență de pentoxid de fosfor deshidrant:



Se poate obține și din monoxid de azot și clor lichid:



Este un gaz galben, care prin condensare trece într-un lichid galben-roșcat, cu $P_f = -5^\circ,8$, iar prin răcire puternică dă cristale roșii care se topesc la -61° . Încălzită peste 700° se descompune în componenți (1).

Clorura de nitrosil cedează foarte ușor clorul și de aceea este un bun agent de clorurare. De exemplu:

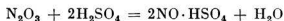


Din clorură de nitrosil și ozon se obține *clorura de nitril*, $\text{O}_2\text{N}-\text{Cl}$, un gaz incolor, instabil, descompunându-se la cald în bioxid de azot și clor.

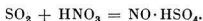
A fost obținută și *fluorura de nitrosil*, ONF , din clorură de nitrosil și fluorură de argint, la $200-250^\circ$, în vase de platină sau prin acțiunea fluorului asupra unui exces de monoxid de azot. Fluorura de nitrosil, un gaz incolor, care reacționează intens cu: fosforul, arsenul, antimoniul, borul, siliciul și staniul.

Se cunosc și combinațiile NO_2F , NO_3F , gaze incolore și ONBr , lichid brun închis.

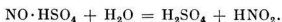
O combinație mai importantă este acidul nitrosilsulfuric sau *sulfatul acid de nitrosil*, $\text{NO} \cdot \text{HSO}_4$, obținut la fabricarea acidului sulfuric, în camerele de plumb, în lipsa apei, sub formă de cristale albe. Se poate obține cu ușurință din anhidridă azotoasă și acid sulfuric concentrat:



sau bioxid de sulf și acid azotic:



Cu apa se descompune imediat în acid azotos și acid sulfuric:



Acidul nitrosilsulfuric are o structură salină $(\text{NO})(\text{HSO}_4)$, întocmai ca fluoboratul $(\text{NO})(\text{BF}_4)$ și percloratul de nitrosil $(\text{NO})(\text{ClO}_4)$, încît denumirea corectă ar fi sulfat acid de nitrosil.

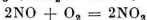
Acidul azotos și sărurile, mai ales azotiții alcalini (NaNO_2) , se folosesc pe scară largă în industria materiilor colorante (coloranți azoici).

Acidul azotic. HNO_3 , $\text{HO} - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$. Metode de preparare. Acidul azotic

este unul din produsele cele mai importante, pentru industria chimică, în special pentru: fabricarea îngrășămintelor agricole, a substanțelor explozive, a lacurilor de celuloză, a materiilor prime necesare industriei coloranților etc.

Pentru fabricarea acidului azotic se cunosc mai multe metode industriale:

1) Oxidarea catalitică a amoniacului sintetic la temperatură înaltă:

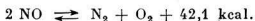


sau însumat:



Se obține în prima fază oxid de azot, care în prezența aerului se oxidează ușor la bioxid de azot, iar acesta cu apa formează acid azotic. Oxidul de azot, care rezultă din a treia fază a reacției (vezi sus), se oxidează la NO_2 și reacționează din nou cu apa, așa că întreaga cantitate de NO și NO_2 este transformată în HNO_3 .

Primul care a indicat oxidarea catalitică a amoniacului, ca o metodă de obținere a acidului azotic, a fost Kuhlman, în 1839, dar a fost realizată tehnic numai în urma studiilor lui Ostwald. Prin arderea amoniacului la 600° , în prezență de catalizatori, s-a obținut un acid de 45—50%. Pentru a avea un randament cât mai bun în obținerea monoxidului de azot, Ostwald a arătat că amestecul de amoniac și aer nu trebuie să stea decît puțin (1/1 000 s) în contact cu catalizatorul, căci la 600° are loc și o descompunere catalitică a monoxidului format:



Pentru a garanta acest timp scurt de contact se folosește catalizatorul sub formă de rețea. În figura 129 se vede un element de ardere, format din două părți conice din aluminiu între care se află rețeaua de Pt sau Pt — Rh (3 000 ochiuri cm^2 $d = 0,05$ mm). În instalațiile mari se utilizează mai multe elemente de ardere. Rețelele din Pt—Rh sau Pt—Os sînt mai rezistente din punct

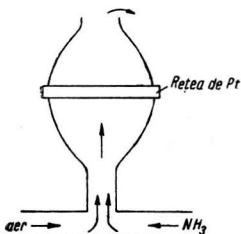


Fig. 129. Element de ardere folosit la prepararea industrială a acidului azotic.

de vedere mecanic, au o durată mai mare de activitate catalitică, ducînd la mărirea randamentului. Temperatura optimă de funcționare a rețelei depinde de forma rețelei; în cazul unei rețele plane, temperatura maximă este de $600-700^\circ$, iar cînd rețeaua este așezată pe un cilindru, de $1\ 000^\circ$. Cînd se folosește o rețea de Pt — Rh este necesară o temperatură de 900° . Căldura rezultată din reacție este suficientă, în toate sistemele, pentru menținerea temperaturii necesare.

Catalizatorul de platină este otrăvit de diferite substanțe, ca: acetilenă, hidrogen sulfurat, hidrogen arseniat, halogenii, bioxidul de sulf și mai puternic de hidrogenul fosforat care are un efect ce devine permanent.

Amestecul aer-amoniac conține 10% NH_3 și se ajunge în acest caz la o temperatură de circa 780° . În cazul cînd aerul conține 25% O_2 (oxigen provenit prin electroliza apei sau prin distilarea fracționată a aerului lichid) amestecul trebuie să conțină 11% NH_3 , iar temperatura este posibil să ajungă la 870° .

În figura 130 este dat un tip de cuptor care utilizează drept catalizator oxizi de fier în amestec cu oxid de bismut.

Cuptorul are la partea superioară o boltă de cărămidă refractară găurită, care servește la repartizarea amestecului de aer-amoniac care intră încălzit

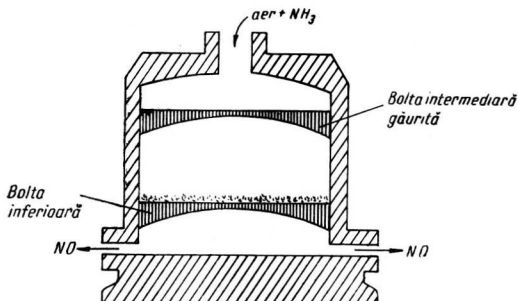


Fig. 130. Schema unui cuptor industrial, cu catalizator oxizi de fier și oxizi de bismut, pentru sinteza acidului azotic din amoniac și aer.

la 250—350°. Cea de-a doua boltă, așezată la partea inferioară (15 m² suprafață), conține masa de contact (10—15 cm înălțime), așezată pe bucăți de șamotă.

Gazele calde, care conțin monoxidul de azot se răcesc întâi printr-un fascicul tubular de oțel, căci la această temperatură nu se oxidează nici monoxidul, nici nu este atacat oțelul. Răcirea pînă la 200° se face într-un fascicul

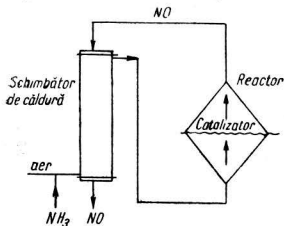


Fig. 131. Schema instalației industriale pentru oxidarea catalitică a amoniacului.

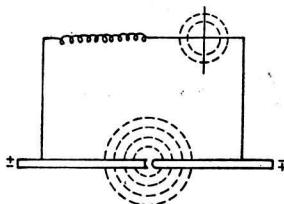


Fig. 132. Schema arcului electric așezat în câmp magnetic.

tubular de oțel inoxidabil, și se continuă cu răcirea pînă la circa 50° printr-un sistem multitubular care se răcește la exterior cu apă. Oxidarea și absorbția gazelor se face în turnuri de granit, oțel inoxidabil sau cărămizi antiacide umplute, pentru a permite un mai bun contact cu apa acidulată, cu inele Raschig, bucăți de granit etc. Gazele sînt împinse cu ajutorul unui ventilator, pe la partea inferioară a turnurilor, iar acidul diluat este scos pe la partea superioară. Circulația oxidului dintr-un turn în altul se face cu o pompă confecționată dintr-un material anticorrosiv. Urmele de gaz se rețin cu o soluție de NaOH sau Na₂CO₃ 30%, cînd se obține azotit și azotat de sodiu. Acidul obținut are o concentrație de 55%. Cînd se lucrează cu oxigen în locul aerului și sub presiune se obține un acid de concentrație 67% (Fauser). Prin distilare cu acid sulfuric se obține un acid de 95—98%, iar un acid mai concentrat se obține prin oxidarea oxidului de azot cu oxigen sub presiune (20—60 atm) la 70°, în prezență de acid azotic. Acest procedeu constituie metoda de bază pentru obținerea acidului azotic. Schema instalației industriale pentru oxidarea catalitică a amoniacului se vede din figura 131.

2) Sinteza directă din oxigen și azot (metoda arderii aerului sau metoda arcului).

În 1892, W. Crookes, reluînd experiențele lui Cavendish, indică metoda de preparare a acidului azotic din oxizi de azot, rezultați în urma combinării azotului cu oxigenul, la temperatura arcului voltaic. În 1903, Birkeland și Eyde elaborează procedeul tehnic de fabricare. Ei observă că arcul electric, produs între doi electrozi orizontali așezați perpendicular pe un câmp magnetic, are forma unui semidisc. Prin schimbarea sensului curentului cît mai rapid, cum este în cazul curentului alternativ, deviația arcului are loc în partea opusă, încît dubla deviere îi dă arcului o formă de disc (fig. 132). Industrial,

arcul este produs între polii (M, M') a unui electromagnet puternic, cu ajutorul a doi electrozi de cupru, goi în interior și prin care circulă apă pentru răcire.

Arcul se desface în camera circulară AA' , umplută cu cărămizi refractare și prevăzută cu orificii pentru trecerea aerului care se aspiră prin F , străbate arcu și iese prin B , la refrigerent și vasul de absorbție (fig. 133). Temperatura arcului este de $3\,000$ — $3\,200^\circ$, iar curentul întrebuințat este în general de $5\,000$ V și 600 — 800 A. După cum am văzut, azotul din aer reacționează

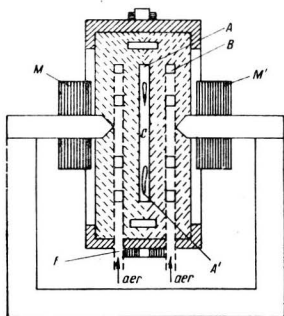
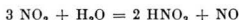
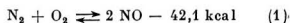


Fig. 133. Schema instalației industriale de producere a acidului azotic prin sinteză directă din oxigen și azot.

cu oxigenul numai la temperaturi foarte înalte pentru a da oxid de azot. Pe de altă parte, oxidul de azot format se descompune foarte ușor, domeniul lui de stabilitate fiind sub $1\,200^\circ$. Era prin urmare necesar ca amestecul de azot și oxigen (aerul) să se încălzească la temperaturi foarte ridicate de $4\,000$ — $5\,000^\circ$ —ceea ce s-a realizat cu flacăra arcului electric—și oxidul de azot format să se răcească brusc sub $1\,200^\circ$. Schema reacțiilor este următoarea:



Reacția întâi a fost mult studiată, iar rezultatele studiului acestui echilibru se pot vedea în figura 134.

La temperatura ambiantă, reacția este puternic deplasată spre stînga. Monoxidul format la temperatură joasă există totuși, datorită încetinelii reacției de disociere. Pentru formarea de cantități apreciabile de monoxid este necesar să se ridice temperatura peste $1\,500^\circ$. La $2\,000^\circ$ se obțin abia $0,6$ vol% NO, iar la $3\,300^\circ$, 5 vol % NO. La producerea endotermică a monoxidului de azot se întrebuințează numai 3 — 4% din căldura rezultată, 6 — 7% se pierde prin iradiere, iar 90% este transportată de gazele ce ies cu o temperatură de 900 — $1\,000^\circ$. Amestecul gazos cald este folosit la încălzirea cazanelor cu aburi sau la concentrarea soluțiilor de azotați,

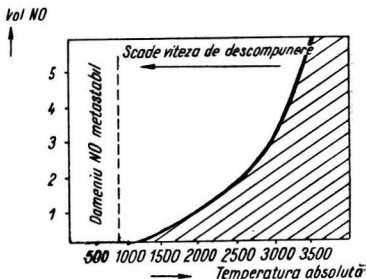


Fig. 134. Echilibrul formării NO funcție de temperatură.

răcindu-se în felul acesta. Sub 600° are loc combinarea monoxidului de azot cu oxigenul, în camere mari de plumb, iar bioxidul de azot format este trecut pe la partea inferioară în turnuri de absorbție de granit, umplute cu bucăți de cuarț, în care pe la partea superioară curge apa acidă sau pură sub formă de ploaie. Bioxidul de azot cu apa dă acidul azotic, iar parte din NO cu oxigenul din aer dă NO_2 care se absoarbe în turnuri. Acidul obținut este de 55%, iar prin distilare se poate ajunge pînă la o concentrație de 68%. Prin distilare, în prezență de acid sulfuric 92—96%, se obține un acid de 95—98%. Distilarea se execută în coloane de ferosiliciu umplute cu gresie sau inele Raschig.

Coloana poate fi încălzită din exterior sau cu aburi sau cu gaze calde ce părăsesc cazanul de recuperare.

Acidul azotic concentrat se poate obține și în autoclave la 70° și 20—60 atm presiune:

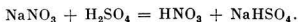


Întrebuințind NO_2 în exces față de calculul stoichiometric și un acid azotic de 55% în locul apei, se obține un acid azotic de 97—98%.

Ulterior procedului Birkeland-Eyde, au fost preconizate o serie de metode de preparare care se deosebesc între ele prin timpul scurt de contact al gazelor cu arcu electric și răcirea rapidă a amestecului gazos.

În procedeul Nitrum (fig. 135) se utilizează un cuptor rotund care are 3 duze laterale tangențiale, prin care se suflă aer, iar flacăra ia forma unui inel rotativ. Se formează un vârtej care înaintează de la periferie spre centru; gazele de NO ies din centrul cuptorului, răcindu-se imediat.

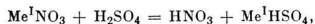
3) Metoda de fabricare din salpetru. Această metodă mai veche se folosea înaintea celorlalte mai moderne și mai puțin costisitoare. Se bazează pe reacția dintre silitră sau salpetru (NaNO_3) și acid sulfuric:



În tehnică se distilă un amestec de acid sulfuric și salpetru în retorte de fontă.

Se poate utiliza și azotatul de potasiu.

În cazul cînd amestecul se încălzește la 130° se formează sulfatul acid de sodiu sau potasiu:



iar peste 200° se formează sulfatul neutru:

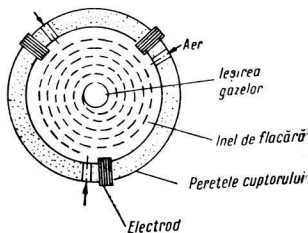
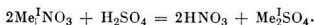


Fig. 135. Secțiune prin cuptorul procedului Nitrum.

La această temperatură acidul azotic se descompune:



iar bioxidul de azot se dizolvă în acidul azotic, dînd acidul azotic fumans, galben-brun.

Din cauza aceasta se face descompunerea sub 100° cu acid sulfuric de 80%.

Instalația folosită în acest procedeu este următoarea (fig. 136):

Cazanul *A* este în legătură cu vasul *B*, necesar în cazul cînd printr-o bruscă încălzire s-ar forma spumă. Vaporii trec apoi în refrigerentele *R*₁ și *R*₂ și de aici restul de vapori necondensați trec într-o serie de turile unde

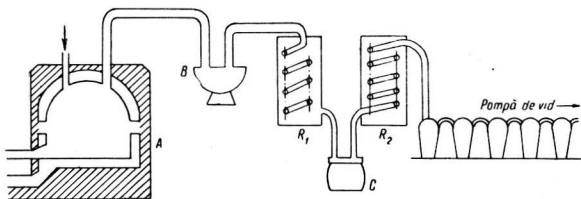


Fig. 136. Schema instalației pentru fabricarea acidului azotic din salpetru.

face absorbția. Acidul condensat se colectează în vasul *C*. Trecerea vaporilor necondensați în turile se face prin aspirație cu ajutorul unei pompe de vid. Legăturile se fac din gresie sau silice topită.

Se obține un acid de 90%, care fumează la aer, iar în cazan rămîne sulfatul acid de sodiu NaHSO_4 , produs fără valoare și din care recuperarea acidului se face greu și costisitor.

Deoarece salpetrul de Chile conține impurități, ca: cloruri, perclorați, iodați etc., acidul azotic va conține și el impurități ca, clor sau clorură de nitrosil, greu de eliminat. O modificare a acestui procedeu permite obținerea aproape totală de acid concentrat și numai 8% acid diluat. Instalația se compune din două cazane mari, între care este situat un al treilea cazan mai mic. Se încarcă primul cazan cu 1 000 kg azotat de sodiu și 1 000 kg acid sulfuric concentrat și se încălzește cu gaze calde circa șase ore, iar cînd distilarea acidului azotic este pe terminate se descarcă produsul încă fluid în cazanul mic și se încarcă cel de-al doilea cazan mare cu azotat și acid. În cazanul mic se continuă distilarea încă 3—4 ore, după care timp se golește de sulfatul acid de sodiu. Între timp, în cel de-al doilea cazan mare se distilă acidul azotic, iar masa fluidă se descarcă ca și în cazul primului cazan în cazanul mic, golit de sulfatul acid de potasiu. În 24 de ore se încarcă astfel o singură dată cazanele mari și de două ori cazanul mic. Se obține astfel continuu acid azotic de 95—96%, cu mai puțin de 2% acid azotos.

Proprietăți fizice. Acidul azotic pur este un lichid incolor, fumegător, cu densitatea 1,52, punct de topire -41° și punct de fierbere 86° , descompunându-se parțial:



Acidul azotic pur este foarte instabil, încît se descompune sub acțiunea luminii solare, chiar la temperatura ordinară.

Se dizolvă foarte ușor în apă și astfel se poate obține acid azotic de diferite diluții după scopul urmărit. În tabela 32 se văd densitățile și punctele de fierbere ale soluțiilor, în funcție de concentrația lor în acid azotic:

TABELA 32

Gr. spec. % HNO_3 P_f	1,500 98,2 86°	1,480 89,0 $100^{\circ},6$	1,420 71,6 $121^{\circ},2$	1,410 69,2 $121^{\circ},8$
--	-------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

La același amestec se ajunge și prin distilarea acidului azotic diluat (tabela 33).

TABELA 33

Greutatea specifică % HNO_3 P_f	1,150 25,5 $106^{\circ},8$	1,200 32,9 $108^{\circ},8$	1,300 48,4 $115^{\circ},5$	1,400 67,0 $121^{\circ},7$	1,410 69,2 $121^{\circ},8$
---	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

Soluția apoasă care conține 69,2% HNO_3 este un amestec azeotrop, care are punct de fierbere constant $121^{\circ},8$.

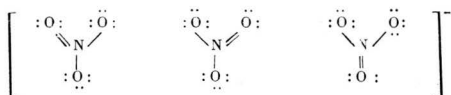
Acidul azotic dă cu apa doi hidrați: $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P_t = -37^{\circ},8$) și $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($P_t = -18^{\circ},5$). Combinația $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ poate fi considerată ca acid ortoazotic H_3NO_4 sau $\text{ON}(\text{OH})_3$. Nu este un azotat de hidroniu OH_3NO_3 , căci roentgenografic se deosebește complet de azotatul de amoniu NH_4NO_3 .

S-a obținut și combinația Na_3NO_4 din azotat de sodiu și oxid de sodiu la 340° . A fost preparat și derivatul organic acidul trihidroxi-diacetil azotic $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{N}(\text{OH})_3$ cu o mare putere oxidantă și nitrantă.

Din studiile spectrelor de absorbție și spectrul Raman acidul azotic anhidru deci nedisociat conține gruparea $-\text{OH}$ ca și bazele. Această constituție este identică cu a esterilor organici. Formularea electronică ar fi:



Din determinări de raze X, ca și din spectrul Raman s-a stabilit că în ionii NO_3^- — din azotați și acidul diluat, unul din cei trei atomi de oxigen este legat printr-o dublă covalență, iar cei patru atomi se găsesc în același plan, oxigenii ocupînd vîrfurile unui triunghi echilateral, iar azotul situîndu-se în centrul triunghiului:



Proprietăți chimice. Atît acidul azotic lichid, cît și soluțiile lui sînt colorate în galben, datorită descompunerii parțiale a HNO_3 cu formare de bioxid de azot:

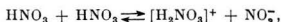


Acidul azotic pur chiar fumează (dă naștere la o cantitate mare de NO_2), din care cauză se numește „acid azotic fumans“.

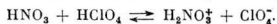
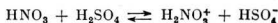
Acidul azotic este unul dintre acizii cei mai tari, avînd un grad mare de disociere în soluție apoasă:



Cu cît scade conținutul de apă al soluției, echilibrul se deplasează spre stînga, iar în acidul azotic anhidru are loc reacția:



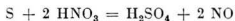
ceea ce lămurește conductibilitatea mare a acidului azotic anhidru. Cationul nitroniu H_2NO_3^+ se formează la tratarea acidului azotic cu acizi puternici:



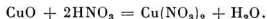
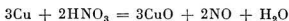
Cu cît acidul întrebuițat e mai tare cu atît echilibrul se deplasează mai spre dreapta. Existența ionilor a fost dovedită pe cale optică în cazul amestecurilor HNO_3 — H_2SO_4 și prin prepararea și izolarea combinației $[\text{H}_2\text{NO}_3][\text{ClO}_4]$.

O însușire chimică caracteristică a acidului azotic, mai ales a celui concentrat, este că acționează ca un puternic agent oxidant.

Astfel, metaloizii sînt oxidați pînă la stadiul de oxizi sau acizi; sulful la acid sulfuric, arsenul la acid arsenic, fosforul la acid fosforic, iodul la acid iodic, borul la acid boric:

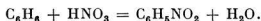


Toate metalele mai des întâlnite în practică sînt oxidate de acidul azotic concentrat, pînă la stadiul de oxid. Dacă oxizii rezultați sînt solubili în acid azotic, se combină cu acesta și formează săruri:



Aurul, platina, iridiul, rodiul, tantalul, titanul nu sînt atacate. Zn și Mg se dizolvă, reducînd acidul azotic la N_2O și amoniac.

Multe substanțe organice, în special țesuturile vegetale și animale, sînt oxidate puternic și descompuse de acidul azotic concentrat. Multe substanțe organice reacționează cu acidul azotic și dau naștere la nitroderivați. Astfel, benzenul se transformă în nitrobenzen:



Lîna și pielea sînt atacate, colorîndu-se în galben (reacția xantoproteică). La rece, aldehida și acidul formic sînt descompuse în bioxid de carbon și apă, celuloza dă nitroceluloză.

Acidul azotic concentrat nu atacă unele metale comune, cum sînt: fierul, cromul, aluminiul (aluminiul nu este atacat nici de HNO_3 diluat), probabil datorită faptului că la suprafața acestor metale se formează un strat foarte subțire de oxid insolubil în acid azotic și care apără metalul de coroziune. Fenomenul acesta se numește „pasivitate“.

La pasivare, potențialul de oxidare a metalului crește, ceea ce duce la schimbarea lui în seria tensiunilor. Astfel, cromul, al cărui potențial este $-5,1$ V, își schimbă potențialul după pasivare la $+1,3$ V. Datorită pasivității, în fabricarea și transportarea acidului azotic se pot utiliza vase de fier, fontă sau aluminiu.

Deoarece aurul nu este atacat de acidul azotic, în care argintul se dizolvă, acesta se întrebuințează ca „apă de separare“ a celor două metale.

Acidul azotic oxidează acizii halogenați. Interesantă este acțiunea lui asupra acidului clorhidric pe care îl transformă în clorură de nitrosil și clor:

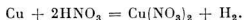


Amestecul de o parte HNO_3 și trei părți HCl atacă aurul și platina, motiv pentru care a fost numit „apă regală“;

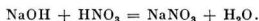
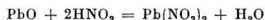
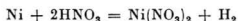


Aceasta se explică prin reactivitatea mare a clorului născînd și a clorurii de nitrosil din apa regală.

Cu acidul azotic diluat, metalele reacționează ca acizii obișnuiți, dînd naștere la sare și la hidrogen:



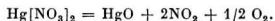
Sărurile acidului azotic se numesc azotați sau nitrați. Ei se pot prepara prin acțiunea acidului azotic asupra metalelor, a oxizilor metalici sau a hidroxizilor:



Încălziți, azotații se descompun cu cedare de oxigen. Azotații alcalini se topesc și numai la temperaturi ridicate se descompun, trecînd în azotiți:



Azotații metalelor grele se descompun în oxid, cu degajare de bioxid de azot și oxigen:



Azotatul de argint și azotatul talic se topesc, fără să se descompună.

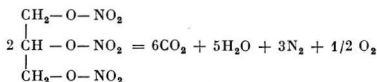
Datorită acestei descompuneri, cu cedare de oxigen, azotații se întrebuințează ca oxidanți în topituri. În soluție, azotații sînt stabili, comportîndu-se ca oxidanți numai față de reducătorii energici (hidrogen în stare născîndă), cînd se reduc pînă la amoniac.

Acidul azotic, pe lîngă faptul că distruge epiderma prin descompunerea la lumină în oxizii de azot, atacă organele respiratorii. Intoxicațiile cu vapori nitroși pot fi locale, datorite bioxidului și tetroxidului de azot, sau datorite acidului azotic, de dilatarea vaselor, de scăderea presiunii sanguine, fenomene de narcoză etc.

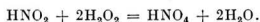
Acidul azotic se întrebuințează la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul camerelor, la fabricarea acidului fosforic din fosfor, a acidului oxalic din hidrații de carbon etc.

Acidul azotic se folosește în cantități mari pentru fabricarea azotaților (unii folosiți ca îngrășăminte chimice), pentru fabricarea explozivilor (nitroglicerină și dinamită, acidul picric și trotil, nitroceluloza din care se fabrică fulmicotonul sau pulberea fără fum), a celuloidului, colodiului și a mătăsii artificiale, la fabricarea nitroderivaților, care sînt materii prime importante în industria coloranților etc.

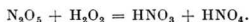
Existența în substanțele explozive a unui procent mare de oxigen alături de carbon, azot și hidrogen condiționează descompunerea lor bruscă la lovire sau aprindere și transformarea lor în substanțe mai stabile. Dăm ecuația de descompunere a nitroglicerinei:



Acidul peroxiazotic, HNO_4 . Acidul peroxiazotic a fost obținut prin oxidarea acidului azotos cu apă oxigenată:



În stare pură a fost preparat din pentoxid de azot și apă oxigenată:



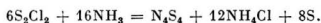
Se poate obține și din azotit de sodiu în soluție de 2%, prin acțiunea fluorului.

Substanța are miros de clorură de var și este explozivă chiar în soluție apoasă; la rece se descompune în aproximativ o oră:



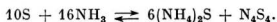
Spre deosebire de acidul azotic, acidul azotos și apa oxigenată, acidul peroxiazotic pune brom în libertate dintr-o soluție de bromură de potasiu.

Combi-na-țiile azotului cu sulful, seleniul și telurul au fost studiate fără a li se fi stabilit cu precizie constituția. Combi-na-ția cea mai cunoscută este N_4S_4 , care se obține trecându-se amoniac și aer printr-o soluție de 20% S_2Cl_2 în benzen anhidru, răcită cu gheață

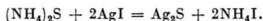


Produsul se filtrează, se spală și se recrystalizează din benzen, sulfură de carbon sau tetraclorură de carbon.

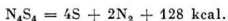
Prepararea se poate face și din sulf și amoniac lichid:



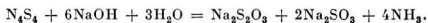
Pentru deplasarea spre dreapta a echilibrului, sulfura de amoniu se îndepărtează cu iodură de argint:



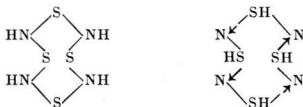
N_4S_4 este o substanță cristalină (ace rom-bice sau prizme roșii-portocalii) care sublimă în apropierea punctului de topire 178° și explodează la 270° prin lovire, descompunându-se după reacția:



Formula i-a fost determinată prin măsurători crioscopice în benzaldehidă și ebullioscopice în sulfură de carbon. Determinarea greutății moleculare a fost posibilă datorită solubilității sale în diferiți solvenți organici. În apă este insolubilă, dar suferă o hidroliză prin fierbere îndelungată îndeosebi în mediu alcalin:

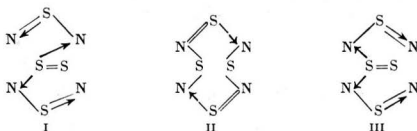


Degajarea de amoniac indică faptul că azotul este negativ în combinația care trebuie considerată ca o azotură a sulfului. În molecula azoturii de sulf, atomii de azot nu sînt legați între ei, căci prin reducere nu se obține hidrazină. De exemplu, prin reducere cu clorură stanoasă, în mediu alcoolic se obține combinația $(NSH)_4$, care poate fi reprezentată ca mai jos:



Același lucru este confirmat și prin reacția dintre clor și azotură de sulf, cînd se obține $(NSCl)_3$, ca și prin combinațiile de adiție cu: $TiCl_4$, $SnCl_4$, $MoCl_5$, WCl_6 etc.

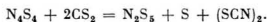
Au fost propuse următoarele formule structurale:



Clorura de tiotritiazil, N_3S_4Cl , interesantă prin comportarea ca un rest acid $[N_3S_4]^+$, atomul de clor, putînd fi înlocuit cu Br^- , I^- , NO_3^- , a fost preparată din azotură de sulf și monoclorură de sulf dizolvată în cloroform, sau din azotură de sulf și clorură de acetyl fierbinte.

Azotura de sulf prin încălzire cu sulf la 125° dă un compus, NS_2 , lichid roșu, volatil, a cărui constituție nu se cunoaște încă.

Mai există o combinație, N_2S_5 , obținută prin încălzirea la 100° sub presiune a azoturii de sulf și sulfurii de carbon:



Combinația a cărei constituție este, de asemenea, nesigură, este un lichid roșu închis, care la $+10^\circ$ dă cristale asemănătoare iodului și a cărei greutate specifică este la 18° de 1,901. Se descompune chiar la temperatura ordinară, iar prin încălzire detonează.

Combinațiile azotului cu seleniul și telurul sînt și mai instabile.

Combinația explozivă $(N_4Se_4)_x$, asemănătoare cu N_4S_4 , a fost obținută prin acțiunea amoniacului uscat asupra metil- sau etilselenitului, dizolvat în benzen.

Substanța N_4Te_3 , care explodează în contact cu apa, a fost obținută din amoniac lichid și bromură de telur.

Ciclul azotului în natură. Azotul este un element excepțional de important pentru viața organismului animal și vegetal. În substanțele albuminoide, care servesc ca materii de bază în organisme vii, intră mari cantități de azot. Azotul din atmosferă este legat, sub o formă sau alta, de către plante și animale sau datorită intervenției conștiente a omului și suferă transformări neîncetate, revenind în atmosferă sub formă de azot liber. În figura 137 sînt arătate aceste transformări:

Animalele și plantele superioare nu pot asimila direct azotul atmosferic. Ele au nevoie de azot sub formă de săruri solubile. Unele microorganisme (azoto-

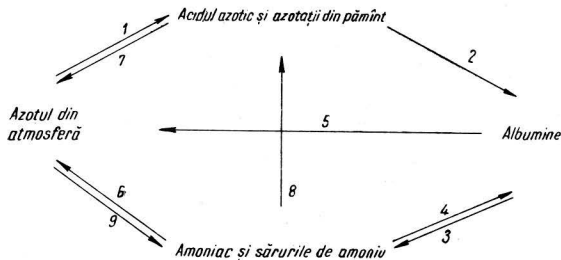


Fig. 137. Ciclul azotului în natură.

bacter), care se găsesc în solurile bogate în humus și trăiesc în simbioză cu rădăcinile plantelor și în special ale leguminoaselor, asimilează azotul atmosferic și-l transformă în azot asimilabil pentru plante (1 și 2). Din plante, azotul se transmite animalelor. Mici cantități de HNO_3 și HNO_2 se găsesc în apa de ploaie, ca rezultat al combinării azotului cu apa, în timpul descărcărilor electrice și ajungînd pe sol reacționează în special cu carbonații și conduc la azotiți și azotați (1). În urma descompunerii (putrefacției) materiilor organice din animale și plante (fie prin descompunere directă, fie prin descompunerea urinei și a excrementelor) se formează amoniac și săruri de amoniu, sub influența bacteriilor de nitrificare (3), care sînt asimilabile pentru plante (4). În timpul descompunerii substanțelor organice, amoniacul și nitrații se transformă în azot liber (5, 6 și 7) sub acțiunea bacteriilor de denitrificare. Amoniacul și sărurile de amoniu pot fi oxidate la nitrați (8), iar azotul poate fi redus la amoniac (9). Astfel se încheie ciclul azotului.

Azotul asimilabil din natură ar dispărea cu timpul dacă nu s-ar regenera sub acțiunea microorganismelor și a descărcărilor electrice.

Omul poate interveni în mod conștient pentru modificarea ciclului azotului, de exemplu, prin cultura leguminoaselor (trifoi, lucernă etc.), prin legarea azotului atmosferic (sub formă de amoniac, oxid de azot și cianamidă) și transformarea lui în săruri solubile pe care le dă plantelor sub formă de îngrășămînt chimic.

FOSFORUL

Număr de ordine 15; greutatea atomică 30,9738; valența: 3 și 5

Fosforul are o importanță excepțională pentru viață, deoarece intră în compoziția a nenumărate substanțe din corpul animalelor și plantelor și ia parte la transformări biologice hotărâtoare pentru însuși fenomenul vieții.

Istoric. A fost descoperit în anul 1669 de alchimistul Hennig Brand din Hamburg. În căutarea pietrei filozofale, el a distilat urină într-o retortă și a calcinat reziduul cu nisip, în absența aerului. Produsul alb obținut lumina în întuneric; el l-a denumit foc rece. Numele de fosfor, purtător de lumină, i se dă mai târziu, iar Lavoisier îl consideră pentru prima dată ca element.

Stare naturală. Fosforul este unul din cele mai răspândite elemente formînd cam 0,04% din scoarța pămîntului. Liber nu-l întîlnim în natură, fiind prea reacionabil. Dintre combinațiile fosforului, mai răspîndite sînt: fosfatul tricalcic, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosforita), și mineralul apatita, o sare dublă de fosfat de calciu și fluorură (sau clorură) de calciu: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$. Fosfatul tricalcic formează zăcămintele în scoarța pămîntului și constituie materia de bază din oase și dinți. Această sare se găsește în corpul omenesc în proporție de 4% din greutatea sa.

Se găsește și ca fosfat de fier, vivianit, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, fosfat de aluminiu wavelit $4\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în fosfații pămînturilor rare, monazit CePO_4 etc.

Cantități însemnate de compuși ai fosforului se găsesc în excrementele animalelor (1 tonă de excremente ale cornutelor conține 3 kg de fosfați; în cantitatea de urină pe care o elimină un om în cursul unei zile se găsesc 4 g de fosfați). La păsări, cantitatea de fosfor este și mai mare. Pe coasta apuseană a Americii de Sud (Peru) s-au format zăcămintele imense de excremente fosile ale unor păsări marine, care se hrănesc în special cu pește foarte bogat în fosfor. Aceste zăcămintele se numesc „guano”. Ele s-au acumulat în decurs de secole, ca rezultat al trecerii și staționării a stoluri imense de păsări și din cauza lipsei de precipitații atmosferice din acele regiuni.

Sub acțiunea agenților atmosferici (CO_2 și H_2O), apatitele și guano au suferit transformări chimice: tot fosforul din aceste zăcămintele a rămas sub formă de săruri insolubile în apă, pe cînd celelalte elemente și substanțe care se găseau în amestec s-au transformat în săruri solubile care au fost spălate cu timpul de ape. În felul acesta, zăcămintele s-au îmbogățit în fosfor și constituie numitele fosforite.

Mai de mult, fosforitele erau considerate ca fosfat terțiar de calciu, însă cercetările mai noi au arătat că sînt formate dintr-un amestec de hidroxiapatite $\text{Ca}_2[\text{OH}(\text{CaPO}_4)_3]$ și carbonatoapatite $\text{Ca}_4[\text{CO}_3(\text{CaPO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ cu apatită.

În cazul depozitelor de guano mai intervine un alt factor, putrezirea, prin care azotul din excremente a trecut în amoniac și săruri de amoniu solubile în apă și astfel sînt îndepărtate, zăcămintul îmbogățindu-se în fosfor.

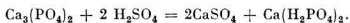
Exploatarea zăcămintelor de guano și de fosforite se face pe scară industrială (U.R.S.S., America de Sud, Africa de Nord etc.), deoarece constituie materia primă pentru obținerea îngrășămintelor minerale cu fosfor.

Unele minereuri de fier (Suedia) conțin cantități mici de fosfor care se concentrează, în procedeul Thomas, în căptușeala bazică a cuptorului. Prin măcinarea acesteia, se obține făina Thomas, care este un tetracalcidifosfat $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ sau $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaO}$, folosit ca îngrășămint agricol.

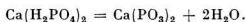
Afară de fosforul legat anorganic, în corpul plantelor și animalelor, fosforul se găsește legat și organic, de exemplu în fosfatide (derivați ai grăsimilor), fosfoproteide (caseina din lapte, gălbenușul de ou), cerebroside (în creier și măduvă), acizi nucleici (în nucleele celulare), în unele enzime ce joacă un rol important în contracția mușchulară, fermentația alcoolică etc.

Prepararea fosforului. Primul procedeu de preparare a fosforului a fost din cenușa de oase, prin distrugerea oseinei sau prin tratarea oaselor degresate cu acid clorhidric și recuperarea oseinei, întrebuințată în industria gelatinei. Cenușa de oase este o materie primă mai bogată decât fosforitul și conține: 40% P_2O_5 , 52% CaO , 0,2% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$.

1) În procedeul în care nu se extrage oseina, cenușa de oase este tratată cu acid sulfuric semiconcentrat și lăsată 48 de ore pentru ca fosfatul tricalcic să treacă în fosfat monocalcic solubil în apă:



După diluarea cu apă, depunerea și separarea sulfatului de calciu, soluția de fosfat monocalcic este concentrată pînă ce conține 6% umiditate. Produsul solid obținut este încălzit în cuptoare speciale, transformîndu-se în metafosfat de calciu:



Acesta se amestecă cu cărbune de lemn sau cu cocs și se încălzește la $1\,000^\circ$ în retorte de șamotă:



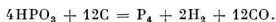
Fosforul liber rezultat, distilă și se condensează sub apă. Prin acest procedeu, din 100 kg de cenușă de oase se obțin doar 15 kg de fosfor brut, care trebuie purificat.

2) În procedeul în care tratarea oaselor se face cu acid clorhidric, fosfatul tricalcic trece în fosfat monocalcic solubil, iar oseina rămîne neatacată, putîndu-se folosi în industria gelatinei. Soluția de fosfat monocalcic se neutralizează, obținîndu-se fosfatul bicalcic insolubil, care tratat cu acid sulfuric trece în acid fosforic, iar sulfatul de calciu format se îndepărtează prin filtrare.

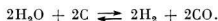
Soluția de acid fosforic se concentrează și se încălzește pînă la transformarea în acid metafosforic:



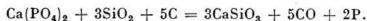
care la cald ($1\,200^\circ$) și prin reducere cu cărbune trece în:



Hidrogenul și o parte din oxidul de carbon provin din reacția dintre cărbune și apă:



3) Fosforul se obține astăzi prin încălzirea fosfatului de calciu natural cu nisip (SiO_2) și cărbune în cuptor electric (procedeu dat de Wöhler):



Procesul preparării fosforului are de fapt loc în două etape: în prima etapă fosfatul de calciu reacționează cu bioxidul de siliciu din nisip cu formare de pentoxid de fosfor și silicat de calciu:



Pentoxidul de fosfor este apoi redus de cărbune la fosfor liber:

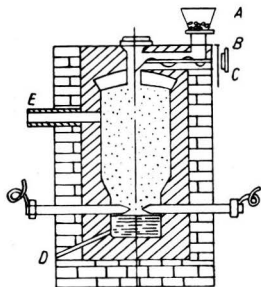


Fig. 138. Schema instalației pentru fabricarea fosforului după procedeul Wöhler.

Schema instalației pentru obținerea fosforului se vede în figura 138. Amestecul de fosfat, nisip și cărbune se introduce prin A, trece prin B și C, și intră în cuptorul electric. Vaporii de fosfor ce se formează sînt captați prin E, iar zgurile lichide acumulate pe fundul cuptorului sînt evacuate din cînd în cînd prin D.

Schema unui alt tip de cuptor este cea din figura 139.

Cuptorul, înalt de 4—20 m, este confecționat din fier, căptușit cu cărămizi refractare. Fundul și partea interioară a pereților se căptușesc cu smoală

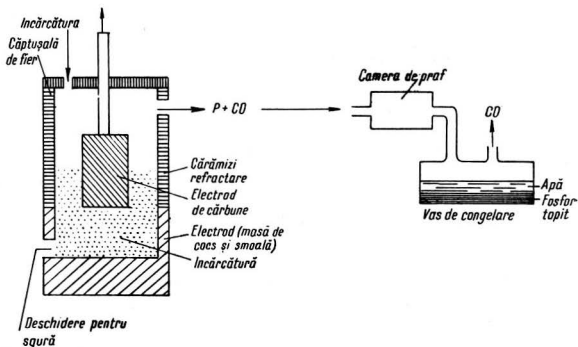


Fig. 139. Schema unui cuptor pentru obținerea fosforului din fosfat, cuarț și coals.

sau cocs și constituie unul din electrozi. Celălalt electrod, de cărbune, pătrunde prin capac și se poate deplasa în sus sau în jos. Când cocsul umple spațiul dintre cei doi electrozi, el devine incandescent. Amestecul de fosfat, cuarț, cocs se introduce din jumătate de oră în oră, iar zgura se îndepărtează de la partea inferioară din oră în oră.

Din 4 000 kg fosfat, în 24 de ore, se obțin 475—500 kg fosfor, cu un randament de 85—90%, iar energia consumată este de 18—20 kW/h pentru 1 kg fosfor.

Gazele care se degajă în cuptor sînt scoase pe la partea superioară și constau din vapori de fosfor și oxid de carbon. Amestecul se trece printr-o cameră de praf și apoi prin vase de condensare umplute cu apă, în care fosforul se depune la fund, ca fosfor galben topit 90%, iar la suprafață rămîne „nămolul de fosfor” 10% impurificat din cuptor și care conține: 96,5% P, 2,8% SiO₂, 0,4% Al₂O₃, 0,06% Fe₂O₃.

Prin condensarea vaporilor de fosfor calzi, sub apă, o parte din ei se descompun, de aceea există și o altă variantă în acest scop. Amestecul de fosfor și oxid de carbon se trece printr-o serie de tuburi verticale unite sus și jos prin tuburi colectoare înclinate care adună jos fosforul la 50° și permite pe sus eliminarea oxidului de carbon care este ars. Urmele de vapori de fosfor se rețin în turnuri spălătoare cu o soluție de sulfat de cupru.

Pentru a se obține un bun randament în fabricarea fosforului, trebuie să se utilizeze un cuarț pur, un cocs cît mai lipsit de cenușă și fosfații să nu conțină fier (un exemplu de mineral este: 70—77% fosfat tricalcic, 1% AlPO₄, 0,5% Fe₂O₃, 1,5% CaF₂, 20% CaCO₃ și SiO₂).

Fierul este dăunător deoarece se combină cu fosforul, ducînd astfel la o scădere a randamentului. Pe de altă parte, depunîndu-se pe fundul cuptorului duce la pierderi de curent, iar cînd este în cantitate mare la corodarea pînă la distrugerea fundului cuptorului.

Cînd se are în vedere obținerea de acid fosforic, amestecul de P + CO, obținut în cuptoare, se trece prin niște turnuri de oxidare în care intră aer în timp ce de sus curge apă.

Această fabricare a fosforului pune problema valorificării produșilor secundari, oxidul de carbon și zgura. Oxidul de carbon se arde în general recuperîndu-se calorii, iar pentru zgură, în afara rolului de neutralizant în anumite terenuri agricole, s-au căutat mai multe posibilități, ca singură sau amestecată cu ciment să poată servi drept aglomerat.

Fosforul brut, obținut prin orice procedeu trebuie purificat fizic sau chimic. Purificarea fizică constă din filtrarea fosforului topit pe cărbune animal sau piele de căprioară, distilarea cu vapori în atmosferă de CO₂.

Una din metodele de purificare chimică constă în tratarea cu amestec cromic sau hipobromit de sodiu care dizolvă arsenul, fără a ataca fosforul. Fosforul alb sau incolor obținut se toarnă în forme cilindrice și se păstrează în vase de tablă bine închise sub apă.

Pe lingă fosforul alb se prepară industrial și fosforul roșu, fiind utilizat în industria chibriturilor. El rezultă prin expunerea îndelungată la lumină a fosforului alb, sau prin încălzirea acestuia în vid sau în absența aerului

la 250°. Transformarea fosforului alb în fosfor roșu este catalizată de iod (1 g iod la 400 g P); se formează de fapt triiodura de fosfor în care se dizolvă fosforul alb care trece repede în fosfor roșu cu degajare de căldură (3,7 kcal).

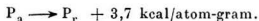
Tehnic se lucrează în autoclave la presiune de 1,5—2,5 at, în absența aerului. În urma reacției care are loc cu degajare mare de căldură, temperatura ajunge la 230° și se ridică treptat pentru ca fosforul să fie fluid. La sfârșit se încălzește la 300—350°, iar după răcire (24 ore) masa roșie violetă se scoate din autoclavă, se macină și se încălzește cu hidroxid de sodiu pentru a se extrage fosforul alb rămas. Se purifică, produsul este centrifugat, apoi spălat și uscat, împachetându-se în cutii de lemn sau tablă. Produsul nu trebuie să conțină mai mult de 1—1,5% fosfor alb.

Proprietăți fizice. Fosforul prezintă câteva modificări alotropice, din care se întâlnesc mai des în practică fosforul alb și fosforul roșu.

Fosforul alb se obține prin răcirea rapidă a vaporilor de fosfor. Formează o masă cristalină, moale (ca ceara), poate fi tăiat ușor cu un cuțit (sub apă, din cauza pericolului de aprindere), se topește la 44°, fierbe la 281°, are densitatea 1,8 și se aprinde foarte ușor în prezența aerului. În apă și în alcool, fosforul alb e insolubil, dar se dizolvă foarte ușor în sulfură de carbon, în triclorură și tribromură de fosfor xilen și în grăsimi, e foarte toxic. Prin evaporarea soluției în sulfură de carbon se obțin cristale lucioase, transparente, cubice (dodecaedri romboidali).

La —77° și presiune atmosferică, fosforul alb trece într-o varietate puțin cunoscută, tot de aceeași culoare, birefringentă, cu o structură cristalină diferită.

Fosforul alb este o formă nestabilă și trece cu timpul în fosfor roșu, forma stabilă, cu degajare de căldură:



Procentul de transformare e accelerat sub acțiunea luminii și mai ales în prezența urmelor de iod (așa se prepară fosforul roșu în tehnică).

Fosforul roșu este o pulbere insolubilă în sulfură de carbon și grăsimi, are densitatea 2,2; prin încălzire puternică se topește și trece în vaporii care răciți dau naștere la fosfor alb.

Spre deosebire de fosforul alb, se aprinde la o temperatură mult mai ridicată (240°, cel alb la 40°) și nu este toxic. În procedeele de obținere ale fosforului roșu, acesta este întotdeauna amestecat cu fosfor alb. Separarea celor două forme alotropice se face cu sulfură de carbon, în care se dizolvă numai fosforul alb. O altă deosebire dintre fosforul alb și cel roșu privește tensiunea de vaporii: în timp ce fosforul alb are o tensiune de vaporii apreciabilă, fosforul roșu are tensiunea de vaporii aproape nulă (nu are miros). În urma însușirilor arătate mai sus, se înțelege ușor de ce fosforul roșu este întrebuințat în cantități mari pentru fabricarea chibriturilor, în locul celui alb care era folosit mai de mult în acest scop.

Afară de formele alotropice menționate mai sus, se mai cunoaște fosforul violet, fosforul negru și fosforul roșu deschis.

Fosforul violet a fost obținut prin dizolvarea fosforului alb în plumb topit, răcirea topiturii și îndepărtarea plumbului prin dizolvare în acid azotic sau prin electroliză.

Prin răcire se separă din topitură cristale monoclinice, insolubile în sulfură de carbon sau alți solvenți și care au greutatea specifică 2,35, duritatea 3,5, iar temperatura de aprindere între 430—440°. Nu se topește și nici nu se volatilizează la temperatura și presiunea ordinară. Sub tensiunea vaporilor proprii de 43,1 at, la 589°,5 se topește trecînd într-un lichid incolor. Fosforul roșu deschis a fost preparat prin încălzirea tribromurii de fosfor cu mercur sau a fosforului alb în tribromură de fosfor:



Această varietate nu este bine definită, iar deosebirile aspectului și proprietăților de cele ale fosforului violet se datoresc unui grad mai fin de divizare. Are greutatea specifică 1,88 și temperatura de aprindere 300°.

Fosforul roșu comun, din comerț, nu este un produs unitar, ci probabil o soluție solidă de fosfor alb în fosfor violet.

Fosforul negru a fost preparat prin încălzirea fosforului alb la 200° sub presiunea de 12 000 atmosfere.

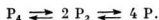
Se poate obține la temperatură obișnuită, tot din fosfor alb, dar la o presiune de 35 000 atmosfere. Are culoarea cenușie ca fierul, luciu metalic, greutatea specifică 2,70, conduce bine curentul electric și căldura, dar este mai puțin solubil în solvenți.

Este interesant cum crește densitatea de la fosforul alb spre formele din ce în ce mai închise:

Fosfor alb	Fosfor roșu deschis	Fosfor roșu	Fosfor violet	Fosfor negru
$d = 1,82$	1,88	2,20	2,32	2,70

Din cele arătate pînă acum, se vede că fenomenul de alotropie apare la fosfor numai în stare solidă. Prin răcirea vaporilor obținuți din oricare varietate de fosfor se obține numai fosfor alb.

Prin determinarea densității vaporilor s-a arătat că molecula fosforului este formată din patru atomi. Același lucru se poate spune despre fosforul alb. La 800°, moleculele tertraatomice de P_4 încep să se disocieze termic în molecule diatomice P_2 , iar de la 2 000° în sus, moleculele de P_2 se disociază în atomi liberi P:



Proprietăți chimice. Modificația cea mai nestabilă (fosforul alb) este cea mai reactivă.

Fosforul alb se oxidează foarte ușor în prezența oxigenului din aer și se acoperă cu un strat subțire de oxid, care îi schimbă culoarea din alb în galben. Această reacție este întovărașită de lumină (chemiluminescență).

Cînd este fin divizat (se toarnă peste o hîrtie de filtru o soluție de 10%P în CS_2 care se lasă să se evapore), se aprinde în aer la temperatura ordinară, iar compact, ceva peste 50°.

Aerul umed îl oxidează la acid fosforic, acid hipofosforic și ortofosforic.

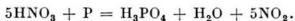
Luminescența fosforului se numește fosforescență și ea poate fi observată la întuneric. Ea depinde de temperatura și presiunea oxigenului. La 10° și

presiunea atmosferică este destul de slabă. În absența oxigenului sau sub presiunea acestuia, fenomenul nu are loc, limita fiind la 15° de 666 mm Hg. La presiuni mai mici, fosforescența dispăre.

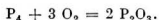
Unele substanțe slăbesc sau chiar împiedică fosforescența, cum ar fi: hidrogenul sulfurat, bioxidul de sulf, clorul, amoniacul, etilena, uleiul de terebentină etc. (toate distrug ozonul).

Fenomenul fosforescenței se lămurește în felul următor: la început are loc o oxidare a vaporilor de fosfor la P_2O_3 care se volatilizează și se oxidează în fază gazoasă la P_2O_5 cu emisie de lumină și formare de ozon, iar aerul înconjurător se ionizează.

Avînd o mare afinitate pentru oxigen, fosforul este un reducător puternic: la cald, acidul sulfuric este redus la bioxid de sulf, acidul azotic la oxizi de azot, iar fosforul se oxidează la acid ortofosforic:



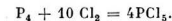
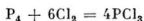
Fosforul separă diferite metale din sărurile lor (aur, argint, cupru, plumb). Din azotat de argint se separă argintul și fosfura de argint, iar din soluția de sulfat de cupru, fosfura de cupru. Fosforul se poate însă oxida și violent, prin aprindere; de aceea se păstrează sub apă și la întuneric. Prin oxidare lentă sau prin ardere într-un volum limitat de aer se formează trioxidul de fosfor:



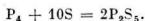
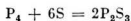
Cînd arderea se face într-un exces de aer, rezultă pentoxid de fosfor:



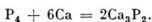
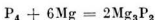
Cu halogenii, fosforul se combină violent și produce trihalogenură sau pentahalogenură, după cantitatea de halogen. Cu clorul, reacția se face cu lumină, cu formare de triclorură sau pentaclorură de fosfor:



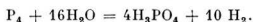
De asemenea, fosforul se combină cu sulful prin încălzire și dă naștere la trisulfură sau pentasulfură de fosfor:



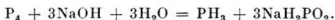
Dacă se încălzește fosforul cu unele metale, se obțin fosfuri:



Prin încălzire cu acid azotic sau cu vapori de apă, fosforul dă naștere la acid fosforic:



Cu o soluție concentrată de NaOH, fosforul formează prin încălzire hidrogen fosforat și hipofosfit:



Fosforul alb este extrem de toxic, doza mortală fiind 0,1 g. Inspirat îndelung atacă gingiile și maxilarele (necroză fosforică). Ca antidot se recomandă sulfatul de cupru cu care dă fosfura inofensivă, fiind totodată și vomitiv.

În caz de otrăvire, fosforul se recunoaște astfel: se introduce, într-un balon prevăzut cu un refrigerent, substanța sau conținutul stomacului împreună cu apă și acid sulfuric. Se distilă; fosforul, volatilizându-se, este antrenat de vaporii de apă, iar în punctul de condensare al acestora în refrigerent, se observă un inel fosforescent care se datorește contactului vaporilor de fosfor cu aerul. Decelarea merge pînă la 0,0000 1 g P. Vaporii de fosfor se pot condensa într-o soluție de azotat de argint, iar formarea precipitatului $\text{Ag} + \text{Ag}_3\text{P}$ indică cu certitudine prezența fosforului.

Modificația violetă a fosforului este mult mai puțin activă. Astfel, nu luminează în întuneric; se aprinde numai peste 400° ; cu halogenii și sulful reacționează la o temperatură mult mai ridicată; este indiferent față de hidroxizi; nu precipită metalele din soluțiile lor. Este oxidat ușor însă de acidul azotic, se aprinde ușor în amestec cu un oxidant puternic (KClO_3 de exemplu).

În stare fin divizată, roșu deschisă, este mai activ. Se aprinde la 300° , luminează în aer ozonizat, se dizolvă în hidroxizi alcalini, precipită cuprul dintr-o soluție de sulfat de cupru.

Întrebuințări. Fosforul alb, întrebuințat înainte la fabricarea chibriturilor și înlocuit datorită inflamabilității și toxicității sale cu fosforul roșu sau trisulfura de fosfor, servește astăzi la fabricarea acidului fosforic, a colorilor de anilină și a altor produse organice, la obținerea clorurilor și fosfurilor, la preparate farmaceutice și ca otrăvă pentru șobolani.

Fosforul violet și fin divizat, fosforul roșu deschis, se utilizează în industria chibriturilor. Pasta de pe cutie conține fosfor roșu, piroluzită și sticlă pisată; vârful bățului de chibrit conține sulf, sulfură de stibiu, clorat de potasiu și clei. Prin frecare se ia de pe cutie puțin fosfor care cu cloratul de potasiu ia foc. Ca flacăra să se transmită bine, bețișoarele se îmbibă în puțină parafină, iar ca să nu ardă după ce se sting sînt îmbibate cu fosfat de sodiu. Fosforul violet servește și pentru prepararea halogenurilor de fosfor, acizilor bromhidric și iodhidric, a coloranților organici.

Fosforul se mai întrebuințează la fabricarea „bronzurilor cu fosfor” (Cu , Sn și urme de Pb), căci împiedică formarea de oxid la turnare, măbind tenacitatea aliajelor, care pot fi folosite pentru angrenaje, cuzineți, su-pape etc.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HIDROGENUL

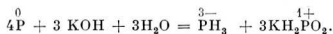
Fosforul nu se combină direct cu hidrogenul. Se cunosc două combinații cu hidrogenul: hidrogenul fosforat gazos sau fosfina și hidrogenul fosforat lichid sau difosfina.

Asemănător cu combinațiile amoniacului, fosfina ar corespunde amoniacului (NH_3), iar difosfina, hidrazinei (N_2H_4).

Combinația P_2H_4 sau P_{12}H_6 nu poate fi considerată ca atare, ci ca un produs de absorbție al fosfinei în fosfor amorf.

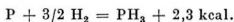
Fosfina, PH_3 . Fosfina se poate prepara prin mai multe metode:

a) Prin acțiunea hidroxidului de potasiu cald asupra fosforului incolor:



Concomitent se formează și hidrogen și difosfină care se aprind spontan și ard împreună cu fosfina. Bulele de gaz care se degajă se aprind la aer, formînd inele albe de fum de pentoxid de fosfor.

b) Prepararea direct din elemente la 300° și presiune ridicată:



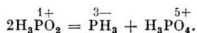
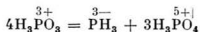
c) Prin acțiunea hidrogenului atomic asupra acizilor fosforos și hipofosforos la 360° și 300 atm.

d) Fosfina se poate obține și prin hidroliza fosfurilor de calciu, zinc, magneziu, aluminiu cu apă acidulată cu acid sulfuric sau clorhidric, sau cu alți acizi diluați:



În același timp se formează și hidrogen și difosfină.

e) O altă cale de obținere este prin descompunerea termică a acizilor fosforos și hipofosforos:



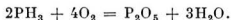
De fapt în reacția a doua rezultă la început acid fosforos, care la temperatură mai ridicată se descompune în fosfină și acid fosforic.

Fosfina este un gaz cu miros de usturoi și extrem de otrăvitor. Se dizolvă bine în apă dar nu reacționează cu ea, așa cum reacționează NH_3 .

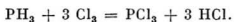
Prin răcire dă un lichid care fierbe la $-87,4$ și se solidifică la $-132,5$. Este puțin solubilă în apă (1 l fosfină în 5 l apă, la temperatura ordinară), alcool și eter.

Proprietățile chimice ale fosfinei diferă, de asemenea, de acelea ale amoniacului prin caracterul slab acid și marea putere de reducere.

Datorită acestei proprietăți reducătoare, amestecat cu aerul și încălzit, se aprinde la 150°, arde cu flacără verde și formează pentoxid și apă:



În anumite condiții această oxidare se poate face cu explozie (la presiune scăzută). De asemenea explodează un amestec de fosfină și clor:



Fosfina este un agent reducător puternic: reduce sărurile metalelor grele în soluție apoasă, la metal: din azotat de argint sau sulfat de cupru se depune un amestec de metal și fosfură metalică.

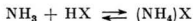
Ca și amoniacul, fosfina formează săruri de fosfoniu, cu mult mai puțin stabile decât cele de amoniu. Astfel iodura de fosfoniu PH_4I se descompune la 61°, bromura PH_4Br , la 39°, clorura PH_4Cl , la -28°, iar sulfatul $(\text{PH}_4)_2\text{SO}_4$ sub -30°, în timp ce iodura, bromura și clorura de amoniu se descompun respectiv la 400°, 338° și 332°.

Halogenurile de fosfoniu se descompun în hidrogen fosforat și acid halogenat:



Din iodura de fosfoniu, amândouă componentele sînt reducătoare, de aceea este un agent reducător puternic.

În general, echilibrul care în cazul amoniacului:



era puternic deplasat spre dreapta, în cazul fosfinei este deplasat spre stînga. Halogenurile de fosfoniu sînt disociate practic total, chiar în stare gazoasă.

Iodura de fosfoniu se obține prin descompunerea combinației P_2I_4 cu puțină apă. P_2I_4 se obține prin tratarea unei soluții de fosfor în sulfură de carbon, cu iod, evaporarea excesului de CS_2 și reluarea cu apă. Cristalele, pătrăte, incolore, de iodură de fosfoniu sublimă la 80° și sînt descompuse de apă.

Sărurile de fosfoniu ale celorlalți acizi mai slabi sînt însă și mai nestabili și multe nu se pot prepara nici la temperaturi scăzute.

Clorura de fosfoniu, PH_4Cl , ca și bromura de fosfoniu, PH_4Br , se obțin din fosfină și acizii halogenați respectivi, la temperatură joasă. Temperatura și apa îi descompun deosebit de ușor. PH_4Cl sublimă la -28° la 1 atm, iar PH_4Br sublimă la 30° la 1 atm.

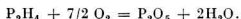
Radicalul fosfoniu, ca și cel de amoniu, nu a putut fi izolat.

Hidrogenul fosforat lichid sau difosfina P_2H_4 , $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$. Hidrogenul fosforat lichid sau difosfina este combinația corespunzătoare hidrazinei $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

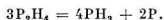
Se formează întotdeauna în mici cantități alături de fosfină la descompunerea fosfurilor cu apa.

Între punctele de fierbere și solidificare ale celor două combinații existînd un mare interval, ele pot fi ușor separate. Difosfina se izolează trecînd amestecul gazos printr-un tub răcit (0°C) în care se condensează un lichid puternic refringent, care nu udă pereții sticlei și nu se amestecă cu apa.

Difosfina este un lichid incolor, care fierbe la 52° și se topește la -99° . La aer se aprinde de la sine:



Prin acțiunea luminii, a acidului clorhidric concentrat sau prin încălzire în lipsa aerului se descompune în PH_3 și P:



Nu se combină cu acizii și nu formează săruri ca hidrazina.

Se mai cunoaște hidrogen fosforat solid, $P_{12}H_6$, care se formează din P_2H_4 prin păstrare alături de PH_3 . S-a dovedit că hidrogenul fosforat solid este fosfor foarte fin divizat în care s-a absorbit hidrogen fosforat gazos. Se prezintă sub forma unei pulberi galbene, insolubilă în apă și alți solvenți.

Fosfurile sînt combinațiile fosforului cu elemente cu caracter electro-pozitiv pronunțat și pot fi împărțite în două clase. Primele derivă de la fosfină prin substituirea hidrogenului cu atomi ai metalelor și cu apa trec în acizi diluați cu degajare de fosfină. Din această categorie fac parte fosfurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și fosfura de aluminiu. Celelalte fosfuri, fosfurile metalelor grele, care după constituție se aseamănă cu combinațiile intermetalice, nu sînt atacate deloc sau greu de apă și acizii diluați.

Parte din fosfuri sînt întrebuințate în metalurgie ca dezoxidanți (exemplu fosfura de staniu la fabricarea bronzurilor).

OXIZII ȘI ACIZII FOSFORULUI

Denumirea oxidului	Formula oxidului	Denumirea acidului	Formula acidului
Trioxid de fosfor	P_2O_3	<i>Ortoacizi:</i>	
Tetroxid de fosfor	P_2O_4	— hipofosforos	H_4PO_2
		— fosforos	H_3PO_3
Pentoxidul de fosfor	P_2O_5	— fosforic	H_3PO_4
		— peroximonofosforic	H_3PO_5
		<i>Metaacizi:</i>	
		— metafosforos	HPO_3
		— metafosforic	HPO_3
		<i>Diacizi:</i>	
		— difosforos sau pirofosforos	$H_4P_2O_5$
		— hipofosforic	$H_4P_2O_6$
		— pirofosforic	$H_4P_2O_7$
		— peroxidifosforic	$H_4P_2O_8$

Se cunoaște cu siguranță, deși de mai puțină importanță și tetroxidul de fosfor P_2O_4 .

Oxizii inferiori P_4O și P_2O probabil că nu sînt produși unitari, ci amestecuri și nu se cunosc cu certitudine. Se presupune că ar rezulta la oxidarea lentă a unei soluții eterice de fosfor și se prezintă ca substanțe solide, galben-roșcate, nevolatile.

Recent a fost obținută și combinația PO_3 , într-un tub răcit cu gheață, prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec de P_2O_5 și O_2 , la presiunea de 1 mm Hg. Produsul albastru-violet rezultat este instabil, descompunându-se la temperatura ambiantă în timpul unei zile. În soluție apoasă, incoloră, are proprietăți puternic oxidante: pune iod în libertate din iodură de potasiu, oxidează în soluție clorhidrică anilina la nitrobenzen etc. Combinația, care se comportă ca un peroxid, nu a putut fi obținută în stare pură și nu i s-a determinat încă constituția.

Trioxidul de fosfor sau anhidrida fosforoasă, P_2O_3 :

$$\begin{array}{c} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$$

Trioxidul de fosfor sau anhidrida fosforoasă se formează prin oxidarea lentă a fosforului cu cantități insuficiente de aer.

Se încălzește fosforul într-un tub de cuarț prin care se trece un curent de aer uscat. Deoarece se formează și pentoxid de fosfor, acesta e reținut de un tampon de vată de sticlă, iar trioxidul antrenat de curentul de aer este scos și condensat prin răcire.

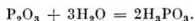
Trioxidul de fosfor se prezintă ca o masă cristalină, albă ca zăpada, de consistența cerii, se topește la 24° și fierbe la 175° și este otrăvitoare. Se dizolvă în benzen și sulfură de carbon.

La 70° se aprinde în aer și trece în pentoxid.

Trioxidul de fosfor se oxidează încet la aer (autooxidare) cu luminescență și trece în pentoxid, iar vaporii de P_4O_6 ionizează aerul:



Cu apa rece, anhidrida fosforoasă formează acid fosforos:



Cu apă caldă, reacția are alt mers, obținându-se acid fosforic și hidrogen fosforat:

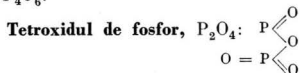


Cu acidul clorhidric dă naștere la acid fosforos și triclorură de fosfor

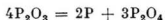


Reacționează energic, de asemenea, cu clorul și bromul, iar cu iodul peste 150° .

Prin determinarea greutății moleculare s-a arătat că moleculele anhidridei fosforoase sînt asociate două cîte două, atît în stare gazoasă cît și în soluții: P_4O_6 .

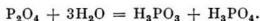


Tetroxidul de fosfor se obține prin încălzirea P_2O_3 peste 210° :



sau prin sublimarea unui amestec de $P_2O_3 + P_2O_5$.

Se prezintă sub formă de cristale strălucitoare, care cu apa dau acid fosforos și acid fosforic:



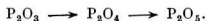
Tetroxidul deci poate fi considerat ca anhidrida mixtă a celor doi acizi, analog cu N_2O_4 care cu apă dă acid azotos și acid azotic.

Pe cale chimică i s-a stabilit formula P_2O_4 , dar în urma determinărilor densității de vapori rezultă că formula sa ar fi P_8O_{16} . Cîteodată se găsește trecută în cărți și formula generală $(PO_2)_n$.

Pentoxidul de fosfor sau anhidrida fosforică, P_2O_5 :



Pentoxidul de fosfor sau anhidrida fosforică se formează, după cum s-a văzut, prin arderea fosforului într-un exces de aer, sau prin oxidarea trioxidului de fosfor, trecînd prin faza intermediară P_2O_4 :



În industrie se prepară prin arderea fosforului alb în cilindri de fier, în curent de aer uscat. Se obține o masă albă impurificată, cu oxizi inferiori, dar prin sublimare în oxigen și în prezență de burete de platină se obține în stare pură.

Încălzind pulberea la 250° , aceasta se volatilizează, iar în părțile reci se depun cristale monoclinice, refringente. La 440° în spațiu închis, volatilitatea scade, substanța se polimerizează trecînd în pulbere amorfă. Peste 600° se obține o masă sticloasă, care la temperaturi mai ridicate se topește și se volatilizează. Prin răcirea vaporilor formați se obține iar pentoxid cristalizat.

Densitatea vaporilor corespunde la formula dublă, cu două molecule asociate:



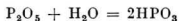
Dacă se iluminează, pentoxidul de fosfor devine fosforescent și după îndepărtarea izvorului luminos emite o lumină verzuie, fenomenul are loc cu strălucire la -180° . Cu timpul intensitatea scade și lumina devine albă.

Anhidrida fosforică este mai stabilă decât P_2O_3 și nu se descompune nici la temperaturi foarte ridicate.

Cu apa reacționează foarte puternic și dă naștere la acid ortofosforic:



Cu apă puțină și rece se formează acid metafosforic:



sau acid pirofosforic:



Aviditatea anhidridei fosforice pentru apă este atât de mare, că o absoarbe nu numai din gaze umede (reduce tensiunea vaporilor de apă la valori foarte mici), dar și din diferite substanțe în care oxigenul și hidrogenul sînt legați chimic. De pildă, cu acidul azotic formează pentoxid de azot, iar cu acidul sulfuric dă trioxid de sulf:



Pentru cele arătate mai sus, anhidrida fosforică este cel mai puternic deshidratant cunoscut astăzi. Se folosește în chimia preparativă anorganică (obținerea anhidridelor SO_3 , N_2O_5 din acizii respectivi) și mai ales în sinteze organice.

Acizii fosforului. Se pot grupa în trei clase bine distincte, cu formulele generale: H_3PO_n ($n = 2, 3, 4$ și 5), HPO_{n-1} ($n = 3$ și 4) și $H_4P_2O_n$ ($n = 5, 6, 7$ și 8). În toate aceste combinații, fosforul este considerat pentavalent, electrovalența putînd varia.

1. Clasa ortoacizilor H_3PO_n ($n = 2, 3, 4, 5$). Din această clasă fac parte:

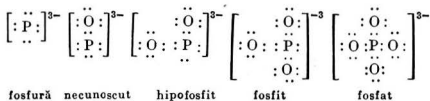
H_3PO_2 acidul hipofosforos;

H_3PO_3 acidul fosforos;

H_3PO_4 acidul ortofosforic;

H_3PO_5 acidul peroximonofosforic.

Pentru înțelegerea structurii lor electronice se pleacă de la ionul P^{3-} din fosfuri $[:\ddot{P}:]^{3-}$, care are după cum se vede 4 perechi de electroni liberi, la care se pot adăuna unu, doi sau trei atomi de oxigen, care își completează în felul acesta sextetul la octet. Se ajunge astfel la următorii ioni complecși:

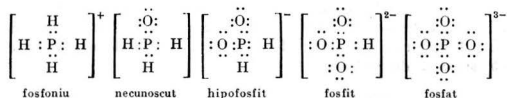


În soluție apoasă numai ionul fosfat este stabil, instabilitatea celorlalți datorindu-se tendinței fosforului de a adiona ioni de hidrogen, la perechile de electroni liberi. Așa, fosfura de calciu reacționează imediat cu apa, dând fosfina PH_3 , prin adăugarea a trei ioni de hidrogen la perechile de electroni ai fosforului, sau în soluție acidă, ionul de fosfoniu PH_4^+ rezultat în urma adăugării a patru ioni de hidrogen la cele 4 perechi de electroni ai fosforului.

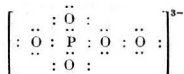
La dizolvarea în apă a unui fosfit are loc reacția:



total deplasată spre dreapta, încât acidul fosforos cu toate că are trei atomi de hidrogen, este bibazic, ionul HPO_3^{2-} neputând fi neutralizat. În felul acesta, întreaga gamă de acizi capătă, în soluție apoasă, configurația:



Acidul peroximonofosforic, H_3PO_5 , are, în comparație cu acidul fosforic, H_3PO_4 , un atom de oxigen în plus. Deoarece, cum reiese din formula structurală, ionul fosfat nu are nici o pereche de electroni liberi, rezultă că cel de-al cincilea atom de oxigen trebuie să se lege de unul din cei patru atomi existenți, dând naștere la o peroxicombinație:



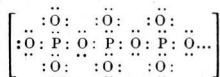
Fosforul este și în acest caz pentavalent.

Structura acizilor hipofosforos și fosforos a fost dedusă ca o legătură $\text{P}-\text{H}$, din spectrul Raman ale acestora, reacția cu deuteriu, precum și din constantele de disociere ale acizilor.

2. Clasa metaacizilor HPO_{n-1} ($n = 3$ și 4). Se obțin pornind de la ortoacizi prin pierderea unei molecule de apă:



Se cunosc: acidul metafosforos, HPO_2 , și acidul metafosforic (HPO_3)_n, care ca și sărurile sale este polimerizat:



3. Clasa diacizilor, $H_4P_2O_n$ ($n = 5, 6, 7, 8$). Din această clasă fac parte:

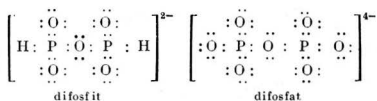
$H_4P_2O_5$ acidul pirofosforos sau difosforos;

$H_4P_2O_6$ acidul hipofosforic;

$H_4P_2O_7$ acidul difosforic sau pirofosforic;

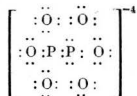
$H_4P_2O_8$ acidul peroxidifosforic.

Constituția acizilor difosforos și difosforic poate fi dedusă din aceea a acizilor fosforos și fosforic. Așa cum ionul fosforos se deosebește de ionul fosfat prin înlocuirea unui atom de oxigen printr-un atom de hidrogen, ionul difosforos se deosebește de ionul difosforic prin înlocuirea a doi atomi de oxigen cu doi atomi de hidrogen:



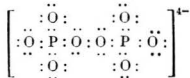
Așa se explică faptul că acidul difosforos este bibazic, iar acidul difosforic, tetrabazic.

Constituția ionului hipofosforic, determinată roentgenografic, magnetic și prin măsurători de greutate moleculară, ar fi următoarea:

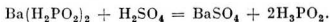
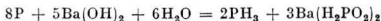


Atomii de fosfor au fiecare electrovalența patru.

Acidul peroxidifosforic are configurația acidului difosforic, numai că legătura între cei doi atomi de fosfor nu o face un oxigen, ci o punte peroxi:



Ortoacizii. Acidul hipofosforos, H_3PO_2 . Metoda obișnuită de preparare este încălzirea hidroxidului de bariu cu fosfor și tratarea sării de bariu a acidului hipofosforos ce se formează, cu acid sulfuric:



Sulfatul de bariu e îndepărtat prin filtrare, soluția se concentrează în vid și prin răcire puternică se depune acidul liber.

Acidul hipofosforos formează cristale incolore cu p.t. $26^{\circ},5$. Atît acidul liber cît și sărurile lui, hipofosfiții, se dizolvă ușor în apă. Hipofosfiții alcalini se dizolvă și în alcool.

Acidul hipofosforos este un acid monobazic destul de puternic $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^-$.

$K = 8,5 \times 10^{-2}$. Hipofosfiții de sodiu și calciu se întrebuintează ca tonici în medicină.

Acidul hipofosforos, prin încălzire la 140° , se reduce la fosfină:



La temperatură ridicată însă și acidul fosforos se reduce la fosfină:



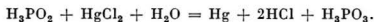
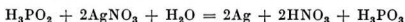
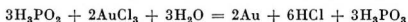
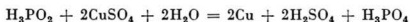
încît reacția totală de oxidoreducere este:



În soluție tinde să se transforme în acid fosforos sau acid fosforic și hidrogen:



Datorită acestei însușiri, acidul hipofosforos este un agent reducător foarte puternic. El pune în libertate din sărurile lor metalele grele (cupru, mercur, bismut, argint, aur):

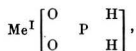


După unii cercetători, reducerea sulfatului de cupru nu are loc numai pînă la cupru, ci merge pînă la hidrura de cupru, CuH ; cum însă hidrura se descompune ușor în metal și hidrogen, produsul este probabil o soluție de hidrogen, în cupru și nu o combinație analogă hidrurilor alcaline sau alcalino-pămîntoase.

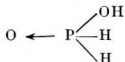
În reacțiile de mai sus, acidul hipofosforos este oxidat la acid fosforos, iar oxidanții puternici și acidul sulfuric concentrat îl oxidează pînă la acid fosforic:



Reducătorii puternici, ca hidrogenul în stare născîndă, îl reduc la fosfină. Formula hipofosfiților ar fi:



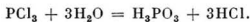
iar aceea a acidului încă nu este definitivată, dacă în stare nedisociată este ca a sărurilor sale sau ca o combinație hidroxilică:



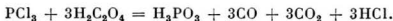
Acidul fosforos, H_3PO_3 . Acidul fosforos se formează din trioxid de fosfor și apă:



sau prin hidroliza triclorurii de fosfor în apă răcită:



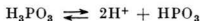
Acidul fosforos se formează alături de acidul hipofosforos, la oxidarea lentă a fosforului în aer umed și se poate obține și prin încălzirea triclorurii de fosfor cu acid oxalic și apoi prin răcire:



Acidul fosforos se prezintă sub formă de cristale incolore ce se topesc la 74° , foarte ușor solubile în apă și deliquescente.

Acidul fosforos este un acid bibazic, cu toate că are trei atomi de hidrogen, dar numai doi dintre aceștia sînt disociabili:

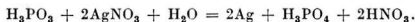
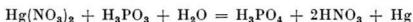
$$K_1 = 8,0 \times 10^{-3} \quad \text{și} \quad K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$$



Formează două feluri de săruri: fosfiți acizi și fosfiți neutri, de exemplu: fosfitul acid de sodiu, NaH_2PO_3 și fosfitul neutru de sodiu, Na_2HPO_3 . Fosfiții alcalini și de calciu se dizolvă ușor în apă, ceilalți sînt foarte puțin solubili.

Acidul fosforos este un agent reducător destul de puternic.

El pune în libertate, de exemplu, argintul și mercurul metalic din soluțiile sărurilor lor, oxidîndu-se la acid fosforic:



Spre deosebire de acidul hipofosforos, la rece nu reduce sulfatul de cupru.

În aer, acidul fosforos se oxidează lent la acid fosforic.

Caracterul său reducător reiese din reacția de descompunere, care are loc la încălzire, în acid fosforic și fosfină:

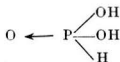


De hidrogenul în stare născîndă este redus la fosfină:



Se pare că acidul fosforos ar exista în două forme tautomere, fapt ce reiese din metoda de preparare prin hidroliza triclorurii de fosfor, ca și din existența unor esteri simetrici $P(OR)_3$, pe lângă cei asimetrici $OPR(OR)_2$. Echilibrul este însă mult deplasat spre forma asimetrică, acidul fosforos reacționând în soluție apoasă ca atare.

După formularea hidroxilică, în stare nedisociată, forma asimetrică ar avea structura:

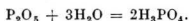


Acidul ortofosforic (fosforic) H_3PO_4 ; $\text{O} = \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \\ \downarrow \text{OH} \end{array}$ 1. Se prepară în stare pură prin oxidarea fosforului cu acid azotic ($d = 1,2$) la cald:

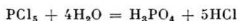


Produsul obținut se evaporă în capsulă de porțelan pînă la 120° și în capsulă de aur sau platină în jur de 150° . Dacă prin răcire masa siropoasă nu se întărește, se adaugă, ca germen de cristalizare, un cristal de acid fosforic.

2. Industrial se obține din pentoxid de fosfor, produs al arderii fosforului în aer cu apa și evaporînd soluția la 190° :



3. Se mai formează prin reacțiile pentaclorurii și oxicleurii de fosfor cu apa:



4. În industrie se mai fabrică acid fosforic, mai puțin pur, prin descompunerea fosfatului de calciu natural cu acid sulfuric (prepararea pe cale umedă din fosfați):



Fosfatul tricalcic din fosforit sau cenușa de oase se macină fin și se tratează cu acid sulfuric 70%, la cald.

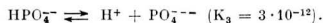
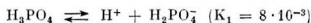
Sulfatul de calciu insolubil se filtrează și soluția se concentrează la 150° , obținîndu-se un acid fosforic de 20—50%. Astfel preparat, acidul fosforic conține o serie de impurități, care provin din fosfații naturali, ca: săruri alcaline și alcalino-pămîntoase, bioxid de siliciu, oxid de aluminiu, oxid de fier. Deoarece îndepărtarea acestor impurități este anevoioasă, se preferă, ca după concentrarea soluțiilor de acid fosforic, acesta să se întrebuințeze la prepararea fosfatului secundar de amoniu, îngrășămint chimic.

În procedeul pe cale uscată, fosfații naturali se încălzesc în cuptor înalt sau electric, cu cocs și nisip iar vaporii de fosfor rezultați sînt oxidați la

pentoxid, într-un curent puternic de aer. Pentoxidul de fosfor e tratat apoi cu apă sau acid fosforic de 50%, cînd se obțin concentrații de 85—90%. Oxidarea fosforului se poate face și cu vapori de apă supraîncălziți, la 600°, în prezență de bauxită, dar dificultățile tehnice fac să nu se mai întreprindă acest procedeu.

În stare pură, la temperatura ambiantă, acidul fosforic se prezintă sub formă de cristale rombeice, incolore, dure, cu densitatea 1,88 și punctul de topire de 42°,3. Dizolvarea în apă are loc cu o mică dezvoltare de căldură (2,7 kcal.), iar soluția are un caracter destul de acid.

Acidul fosforic este delicvescent și se amestecă cu apa în orice proporție. Este un acid tribazic și are trei constante de disociere:



După eliminarea primului atom de hidrogen, anionul H_2PO_4^- se disociază mai greu, iar al treilea atom de hidrogen, practic, nu se disociază în soluție apoasă. Dacă se titrează acidul fosforic cu NaOH în prezență de metiloranj, culoarea virează după adăugarea unui mol de NaOH, corespunzător primei trepte de disociere; dacă titrarea se face în prezență de fenolftaleină, virajul se produce după adăugarea a doi moli de NaOH, corespunzînd treptei a doua de disociere. A treia treaptă de disociere nu se poate surprinde cu indicatori obișnuți.

Potrivit celor arătate mai sus, sărurile acidului fosforic — fosfații — sînt de trei feluri, de exemplu:

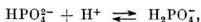
- NaH_2PO_4 fosfat de sodiu primar sau fosfat biacid de sodiu;
- Na_2HPO_4 fosfat de sodiu secundar sau fosfat monoacid de sodiu;
- Na_3PO_4 fosfat de sodiu terțiar sau fosfat neutru de sodiu.

Din valorile constantelor de disociere, rezultă că primei trepte de disociere îi corespunde un acid de tărie mijlocie, a doua treaptă de disociere corespunde unui acid slab, iar a treia, unui acid foarte slab. Din această cauză, fosfații primari au în soluție apoasă un caracter acid ($\text{pH} = 4,5$), căci caracterul acid al ionului H_2PO_4^- , în urma disocierii $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ întrece pe acela bazic, datorită hidrolizei $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$. La fosfații secundari însă caracterul bazic al ionului HPO_4^{2-} , datorită hidrolizei $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$, întrece pe acel acid, rezultat în urma disocierii: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$, încît în soluție apoasă ei reacționează bazic ($\text{pH} = 9,5$).

Fosfații terțieri, în soluție apoasă, reacționează puternic alcalin, în urma hidrolizei: $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$, fiind capabili de a exista numai în mediu puternic alcalin.

Amestecurile de fosfat primar și secundar constituie un amestec tampon ($\text{pH} = 6-8$ pentru 90% H_2PO_4^- și 10% HPO_4^{2-} pînă la 10% $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 90\% \text{HPO}_4^{2-}$), deci au, pînă la anumite limite, valoarea constantă a pH -ului.

chiar dacă li se adaugă un acid sau o bază. Prin adăugare de acid, ionii de hidrogen sînt luați de fosfatul secundar:

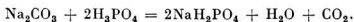
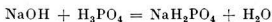


iar prin adăugarea bazei, ionii de hidroxil fac trecerea fosfatului primar în fosfat secundar:



Toți fosfații alcalini sînt solubili în apă, cei primari sînt ușor solubili, ceilalți insolubili. Fosfații insolubili în apă sînt solubili în acizi minerali, aceștia fiind mai tari ca acidul fosforic. Fosfații de bismut, staniu, titan, zirconiu, hafniu și toriu sînt insolubili, chiar în acizi puternici.

Fosfații alcalini se obțin prin tratarea hidroxizilor sau carbonaților alcalini, cu acid fosforic:



Fosfatul secundar de sodiu, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, este foarte mult întrebuințat și se prezintă sub formă de cristale incolore, care se topesc la 40° și se anhidrifcă la 100° . Lăsat la aer, în stare pulverizată, dodecahidratul trece în dihidrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fosfatul secundar de sodiu și amoniu, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$, obținut din fosfat secundar de sodiu și clorură de amoniu, numit și sare de fosfor sau sare microcosmică, cristalizează cu patru molecule de apă și se întrebuințează în chimia analitică la perlele de fosfor.

Fosfatul de sodiu terțiar se obține prin evaporarea soluțiilor apoase ce conțin componentii în raportul corespunzător compoziției și se folosește la epurarea apei de la alimentarea cazanelor de aburi. Evaporînd soluția apoasă la temperatura ambiantă, cristalizează dodecahidratul, în rețeaua căruia se intercalează însă și hidroxid de sodiu. Peste 70° se obține combinația $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, iar peste 100° , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

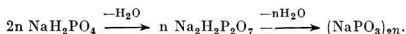
Fosfații insolubili se obțin prin reacții de dublu schimb, între soluțiile de fosfat alcalin și soluțiile sărurilor metalelor grele. Din fosfat alcalin și azotat de argint, de exemplu, se obține Ag_3PO_4 galben, solubil în amoniac și acid azotic. Întrebuințarea fosfatului de sodiu primar sau secundar, la obținerea Ag_3PO_4 , nu se poate face decît prin adăugare de soluție tampon (NaCH_3COO), căci în urma reacției rezultă acid azotic:



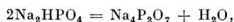
Fosfatul de magneziu și amoniu, alb cristalin, se obține din fosfat alcalin și o sare de magneziu, clorură de amoniu și amoniac. Cristalizează cu șase molecule de apă $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fosfomolibdatul de amoniu $(\text{NH}_4)_3 \text{P} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ se obține prin tratarea unui fosfat cu molibdat de amoniu în mediu azotic.

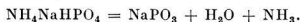
Calcinând fosfații primari se obțin pirofosfați acizi și final metafosfați:



Prin încălzirea fosfaților secundari se obțin pirofosfați neutri:



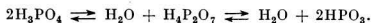
iar în cazul când fosfatul are un radical ce derivă de la o substanță volatilă, prin încălzire, se obțin metafosfați:



Fosfații terțiari trec în pirofosfați, dar numai dacă conțin un radical ce derivă de la o substanță volatilă:



Prin încălzire puternică, acidul fosforic pierde apă (250—260°) și trece în acid pirofosforic, iar acesta încălzit la 400° se transformă treptat, prin pierdere de apă, în acid metafosforic:

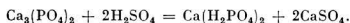


Acidul fosforic, deși mai slab ca cel azotic sau sulfuric, fiind mai puțin volatil, îi scoate la cold din sărurile lor.

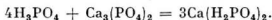
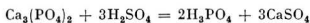
Acidul fosforic joacă un rol însemnat nu numai în procesele de transformări care stau la baza vieții, după cum am văzut, dar are o serie de aplicații tehnice în diferite ramuri ale industriei (ceramică, textilă, medicină etc.), mai ales sub formă de compuși.

Se întrebuințează în vopsitorie și imprimerie, la fabricarea emailului, a chitului de porțelan, a plombelor, în chimia organică drept catalizator deshidratant și catalizator polimerizant (diizobutilena și alte olefine gazoase ușoare), la apărarea metalelor împotriva coroziunii (parkerizare), în scopuri farmaceutice și ca stabilizator al apei oxigenate. Se mai utilizează la fabricarea limonăzilor în locul acidului citric.

Îngrășămintele fosfatate. Fosforul este alături de azot, potasiu, calciu, magneziu, fier, sulf, un element indispensabil vieții plantelor. De aceea, după recoltă se dau solului sărăcit diferite substanțe nutritive ce conțin aceste elemente. Fosfatul tricalcic, care se găsește în natură, nefiind solubil în apă, deci greu asimilabil, s-a trecut la fabricarea îngrășămintelor chimice. În special fosfatul acid de calciu, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, solubil constituie baza îngrășămintelor minerale cu bază de fosfor — superfosfatul. Acesta se fabrică industrial din fosfați naturali sau apatite, fin măcinate, prin tratare cu acid sulfuric:



Pentru a fabrica un superfosfat mai bun, lipsit de balastul de CaSO_4 insolubil, se pune în libertate întâi acidul fosforic din fosfați, se separă CaSO_4 insolubil, iar acidul fosforic rezultat se tratează cu o nouă cantitate de fosforit (fosfat):



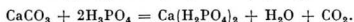
Fosfatul acid de calciu, fiind ușor solubil, este ușor asimilat de către plante.

Materia primă de fabricare a superfosfatului este fosforitul, care conține cantități variabile de fluorură de calciu din apatită. Materialul măcinat fin este tratat cu acid sulfuric 60%. Cantitatea de acid sulfuric se stabilește anterior, căci în caz de insuficiență rezultă fosfați secundari, iar când este în exces, acid fosforic. Masa fluidă se conduce în niște camere, unde se întărește, căci apa conținută în acidul sulfuric este absorbită de sulfatul de calciu ca apă de cristalizare. Masa se sfărâmă și se macină constituind îngrășământul.

Instalația are un turn de absorbție pentru vaporii de acid fluorhidric și tetrafluorură de siliciu, care provin din fluorura de calciu și bioxidul de siliciu conținuți în fosforit, și care sînt nocivi plantelor și animalelor; pot fi folosiți la prepararea Na_2SiF_6 și a criolitei artificiale.

Calitatea superfosfatului se apreciază după cantitatea fosfaților solubili. Conținutul în fosfor al superfosfaților, exprimat în P_2O_5 , solubil este 16—21%.

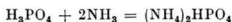
Cînd materia primă conține mult carbonat și puțin fosfat, solubilizarea se face cu acid fosforic și nu sulfuric, iar produsul se numește „dublu superfosfat“:



Se mai obțin îngrășăminte cu bază de fosfor și prin tratarea fosforitului, hidroxilapatitei sau a carbonatapatitei la 1 200° în cuptoare, cu var, carbonat de sodiu, silicați alcalini naturali, măcinîndu-se apoi masa aglomerată obținută. Unul din produsele de acest fel conține pe lângă CaNaPO_4 și $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Din analizele roentgenografice rezultă că este insolubil în apă ca și apatita și hidroxilapatita, dar e solubil în acizi organici ca aceia secretați de perii sugători de pe rădăcina plantelor și fosforul poate fi asimilat. Fosforul asimilabil din aceste produse este determinat prin cantitatea de acid fosforic extras cu o soluție de acid citric 2%.

De multe ori se folosesc îngrășăminte mixte cu fosfor și azot, cum sînt: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, sau acestea amestecate cu KNO_3 .

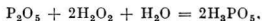
Fosfatul secundar de amoniu se prepară din acid fosforic prin care se trece un curent de amoniac, pînă la:



saturare care are loc în două etaje. Saturarea se poate face și pînă la fosfatul terțiar care se filtrează și se încălzește la 50—60°, amoniacul degajat fiind absorbit în apă și servind din nou la saturarea acidului fosforic. Fosfatul

secundar de amoniu este componentul unor îngrășăminte mixte, ca: sulfat de amoniu și fosfat secundar de amoniu, sulfat sau clorură de amoniu cu fosfat secundar de amoniu și cu azotat de potasiu, uree cu fosfat secundar de amoniu și azotat de potasiu.

Acidul peroximonofoforic, H_3PO_5 . Acidul peroximonofoforic se obține din apă oxigenată (30%) și pentoxid de fosfor:



Se obține și prin hidroliza acidului peroxidifosforic:



Este stabil în soluții diluate și se aseamănă cu acidul peroximono-sulfuric. Pune iod în libertate din iodură de potasiu, oxidează sărurile manganice la permanganat, anilina la nitro și nitrozobenzen.

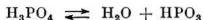
La autooxidarea hipofosfitului de sodiu în soluție apoasă, se pare că pe lângă acid fosforos și fosforic s-ar forma intermediar și în cantități mici și acid peroxifosforos. El se deosebește de acidul peroxifosforic prin reacția pe care o dă cu sulfatul de titan (colorație galbenă), întocmai ca apa oxigenată, fără a da însă o colorație albastră cu o soluție acidă de bicromat de potasiu, cum dă apa oxigenată.

Metaacizii. *Acidul metafoforos*, HPO_2 . Acidul metafoforos obținut din fosfină și oxigen la presiune redusă (25 mm):

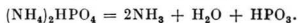


se prezintă sub formă de cristale mici, care cu apa trec în acid fosforos.

Acidul metafoforic, HPO_3 . Acidul metafoforic se obține prin încălzirea acidului ortofosforic sau pirofosforic la 350—400°:

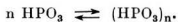


sau din P_2O_5 cu o cantitate mică de apă rece, sau prin încălzirea fosfatului secundar de amoniu:



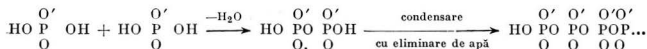
Acidul metafoforic se prezintă ca o masă sticloasă; se topește la 40° și sublimază cam la 800°, fără descompunere, cu formare de molecule mai mici.

În realitate, molecula HPO_3 nu există, ci numai polimerul ei de forma $(\text{HPO}_3)_n$.

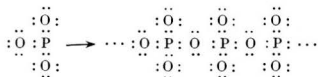


La fel sînt polimerizate și sărurile acidului metafoforic, metafofatiți, de exemplu $(\text{NaPO}_3)_n$.

Acidul metafosforic nu este un produs unitar, ci în funcție de modul și temperatura la care se lucrează se obțin topituri variabile, polimerizarea avînd loc cu eliminarea moleculelor de apă intermolecular, ca o continuare a condensării începută la acidul pirofosforic:

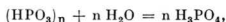


Tendința de polimerizare a ionului PO'_3 se explică prin configurația de gaz nobil pe care o dobîndește prin așezarea atomilor unul după altul, sub formă de catenă:



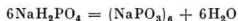
Se dizolvă în apă, la rece, cu zgomot, soluția căpătînd un caracter puternic acid. Ca și acidul pirofosforic, dă un precipitat alb cu azotatul de argint, dar spre deosebire de acesta și acidul ortofosforic, coagulează o soluție apoasă de albumină.

Prin încălzire cu apă, în prezență de acizi, acidul metafosforic se transformă foarte greu în acid ortofosforic:

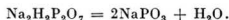


avînd loc probabil și o depolimerizare cu formare de acizi polifosforici $(\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$.

Metafosfații alcalini sînt solubili în apă; cea mai importantă sare din punct de vedere practic este hexametafosfatul de sodiu $(\text{NaPO}_3)_6$ sau $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, care se folosește pentru epurarea apei din cazane, fiindcă formează cu calciul o combinație solubilă. Sărurile acidului metafosforic se prepară ușor prin încălzirea fosfaților primari la 700° . Așa se prepară hexametafosfatul din fosfatul primar de sodiu:



sau prin încălzirea pirofosfaților acizi:

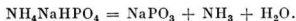


Metafosfatul de sodiu reacționează ușor cu oxizii unor metale, cînd se topesc împreună și formează fosfați micști colorați diferit, de la un metal la altul:



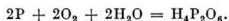
Această însușire este folosită pentru recunoașterea metalelor („perla de fosfor“).

Se utilizează fosfatul de sodiu și amoniu, care prin topire în flacăra unui bec de gaz se descompune:

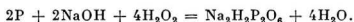


Diacizi. *Acidul difosforos sau pirofosforos*, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$. Acidul difosforos sau pirofosforos este cristalin și se topește la 38° . Se prepară din trichlorură de fosfor și acid fosforos, prin agitare, timp de 5 ore și încălzire la $30-40^\circ$, lăsându-se apoi într-un excicator cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și P_2O_5 .

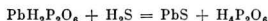
Acidul hipofosforic, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$. Acidul hipofosforic se formează întotdeauna în cantități mici la oxidarea fosforului, alături de P_2O_3 și P_2O_5 :



Se lucrează astfel: se introduc bucățile de fosfor alb în tuburi de sticlă, deschise la capete și efilate, așezate într-o pilnie de sticlă, deasupra unei sticle de reactiv, totul găsindu-se într-o atmosferă umedă. În sticlă se va obține o soluție care neutralizează cu NaOH sau Na_2CO_3 , dă cristale de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ relativ greu solubile. Se poate separa de ceilalți acizi datorită însușirii sării sale acide de sodiu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$) de a fi greu solubilă în apă. Această sare se obține ușor prin tratarea fosforului roșu cu o soluție concentrată de NaOH , în prezența apei oxigenate 3%:



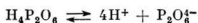
Acidul liber se separă din săruri, de exemplu din sarea de bariu, sub acțiunea acidului sulfuric diluat sau din sarea de plumb cu hidrogen sulfurat:



se filtrează, iar soluția se evaporă în vid la 30° .

Acidul hipofosforic se obține hidratat $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sub formă de cristale incolore. Apa de cristalizare se pierde ușor în prezența P_2O_5 . În stare anhidră se topește la 70° .

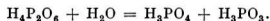
Acidul hipofosforic este un acid de tărie mijlocie, tetrabazic:



$$K_1 = 6,4 \cdot 10^{-3} \quad K_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \quad K_3 = 5,4 \cdot 10^{-6} \quad K_4 = 9,4 \cdot 10^{-11}.$$

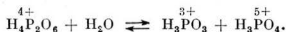
Toți atomii de hidrogen pot fi înlocuiți cu metale, iar sărurile ce se obțin se numesc hipofosfați, de obicei greu solubili în apă.

În soluție apoasă, acidul hipofosforic se descompune încet în acid fosforic și acid fosforos:



Acidul hipofosforic poate fi folosit la separarea toriului de celelalte metale din grupa pământurilor rare, deoarece hipofosfatul de toriu este insolubil chiar în soluție puternic clorhidrică.

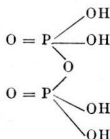
Acidul hipofosforic e un reducător mai slab ca acidul fosforos. Nu e oxidat de apa oxigenată, de acidul cronic, iar acidul azotic favorizează doar hidroliza:



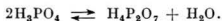
Disproporționarea are loc și la temperaturi ridicate nu numai în soluție apoasă.

O soluție de permanganat de potasiu nu e redusă la rece. La fierbere, soluția se decolorează însă imediat, comportarea aceasta a acidului hipofosforic fiind în concordanță cu constituția sa găsită pe cale roentgenografică și prin măsurători magnetice $(\text{HO})_2\text{OP} - \text{PO}(\text{OH})_2$. La temperatură ridicată s-a forma radicali $-\text{PO}_3\text{H}_2$, nesaturați.

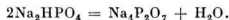
Acidul pirofosforic sau difosforic, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



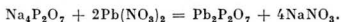
Acidul pirofosforic sau difosforic se formează impur, prin încălzirea acidului fosforic la $200-250^\circ$, prin condensare, prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de acid:



Se formează însă și acid metafosforic, condensarea continuându-se, cum s-a văzut la acidul metafosforic, încît se preferă prepararea acidului pirofosforic în felul următor: se obține sarea de sodiu din fosfat secundar de sodiu la 240° :



Soluția de pirofosfat de sodiu se tratează cu azotat de plumb, iar pirofosfatul de plumb format se filtrează:



Acidul pirofosforic e pus în libertate, trecîndu-se un curent de hidrogen sulfurat:



După filtrarea sulfurii de plumb, soluția se concentrează în vid la temperatură scăzută.

Acidul pirofosforic se poate prepara și din acid fosforic și oxiclорură de fosfor:



Se prezintă în stare anhidră, ca o masă sticloasă, incoloră, care ținută în exicator la -10° , timp îndelungat, cristalizează în ace microscopice ce se topește la 65° .

În apă se dizolvă imprimînd soluției un caracter puternic acid. Se hidrolizează însă încet la temperatura obișnuită, trecînd în acid fosforic. La fierbere, hidroliza are loc repede în prezență de acizi puternici.

Cu azotatul de argint dă o sare albă spre deosebire de sarea galbenă a acidului ortofosforic. Se deosebește de acidul metafosforic deoarece nu coagulează albumina și nu precipită cu clorura de bariu.

Sărurile acestui acid — pirofosfații — se pot obține în stare pură prin încălzirea fosfaților secundari:



sau a sărurilor mixte, care pe lângă Na, Mg etc. mai conțin și amoniu:

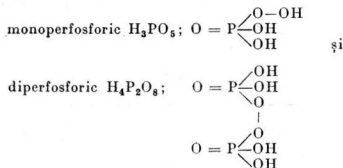


Acidul pirofosforic este un acid tetrabazic mai tare decît H_3PO_4 . Se cunosc numai două tipuri de săruri: $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ și $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$, în care Me reprezintă un metal monovalent. Primele sînt solubile, iar dintre sărurile de tipul al doilea se dizolvă în apă numai cele alcaline.

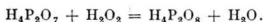
Pirofosfații acizi, în soluție, au un caracter slab acid; cei neutri, în urma hidrolizei, au un caracter slab alcalin.

Pirofosfații insolubili în apă, ca cei de argint, mercur, cupru, plumb, zinc, fier, se dizolvă în pirofosfat de sodiu cu formare de complecși.

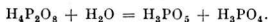
Acizii perfosforici. Se cunosc acizii:



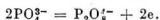
Primul se prepară, după cum s-a văzut, din P_2O_5 și H_2O_2 , iar al doilea din acid pirofosforic și H_2O_2 sau prin oxidarea electrolitică a fosfaților:



Acidul peroxidifosforic hidrolizează însă puternic la acid peroximono-fosforic:



Sărurile obținute prin oxidarea anodică a fosfaților sînt mult mai stabile:



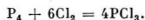
Astfel a fost obținut peroxidifosfatul de potasiu $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$, prin electroliza unei soluții concentrate de fosfat secundar de sodiu, în prezență de exces de fluorură de potasiu și evaporarea ulterioară a soluției.

Acești acizi, ca și sărurile lor, sînt puțin stabili. Au remarcabile însușiri oxidante, oxidează anilina la nitroso- sau nitrobenzen și foarte încet iodura de potasiu, la iod, în mediu acid.

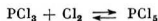
COMBINAȚIILE HALOGENATE ALE FOSFORULUI

Combinățiile fosforului cu halogenii derivă de la fosforul trivalent și de la cel pentavalent, după cum se vede din tabloul de mai jos.

Aceste combinații se obțin prin acțiunea directă a halogenilor asupra fosforului alb. În cazul clorului și bromului, reacția are loc cu incandescență:



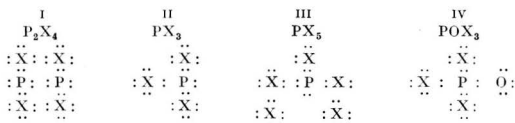
Pentahalogenura se prepară la fel, însă cu exces de halogeni, sau din trihalogenură și halogeni:



Compusul p.t. PX_3 p.f. Stare de agregare	PF_3 -160° -95° gaz	PCl_3 -91° +75° lichid	PBr_3 -41°,5 +176° lichid	PI_3 +61°! +120°/10mm Hg solid
Compusul p.t. PX_5 p.f. Stare de agregare	PF_5 -83° -75° gaz	PCl_5 +148° (pres) descomp. solid	PBr_5 peste 106° descomp. solid	
Compusul p.t. POX_3 p.f. Stare de agregare	POF_3 -68° -40° gaz	POCl_3 +1° +107° solid	POBr_3 +65° +193° solid	
Compusul p.t. P_2X_4 p.f. Stare de agregare	— — — —	P_2Cl_4 -28° +180° lichid	— — — —	P_2I_4 +124° descomp. solid

Potrivit acestei reacții reversibile, pentahalogenurile se disociază termic la anumite temperaturi, în trihalogenură și halogeni. Stabilitatea pentahalogenurilor de fosfor scade cu creșterea greutatea atomice a halogenului (de la PF_5 la PBr_5 ; PI_5 nu poate exista).

Combinațiile au următoarele configurații electronice:



În cazul halogenurilor din prima clasă, cei doi atomi de fosfor sînt legați între ei printr-o covalență. În cazul halogenurilor din clasa a doua, la perechea liberă de electroni se poate adăuna un atom de oxigen trecînd în halogenuri din clasa a patra, sau doi atomi de halogeni trecînd în pentahalogenuri. Legătura electronică mai slabă creată explică proprietatea pentahalogenurilor de a ceda cu ușurință doi atomi de halogen.

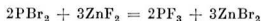
Halogenurile fosforului sînt descompuse de apă, formîndu-se acizi fosforici și acizii halogenați respectivi.

Importanță practică au îndeosebi derivații clorului.

Halogenuri de tipul PX_3 . *Trifluorura de fosfor*, PF_3 , se obține din trifluorură de arsen și triclorură de fosfor:

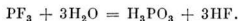


prin încălzirea tribromurii de fosfor cu fluorură de zinc:



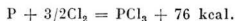
sau prin încălzirea fosfurii de cupru cu fluorură de plumb. Este un gaz incolor, cu punct de lichefiere -95° și de solidificare -160° .

Cu apa se descompune după reacția:



Triclorura de fosfor, PCl_3 . Se prepară prin acțiunea clorului uscat asupra fosforului în exces.

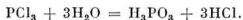
Fosforul se aprinde, iar amestecul de tri- și pentaclorură distilat se prinde într-un vas răcit:



În amestec se introduce fosfor pentru a transforma pentaclorura în triclorură și se distilă din nou.

Triclorura are densitatea 1,57, punct de fierbere $75,9^\circ$ și de solidificare -91° . Este un bun dizolvant al fosforului și se amestecă cu eter, benzen, cloroform și sulfură de carbon.

Avînd un caracter nesaturat (o pereche de electroni liberi) are tendința de a adîiona sulf, clor, oxigen. Este un lichid incolor care fumegă la aer, fiindcă se combină cu vaporii de apă pentru a da acid fosforos și acid clorhidric:



La fel reacționează cu apa și celelalte trihalogenuri ale fosforului. Cu un exces de clor, tricolorura de fosfor formează pentaclorură:

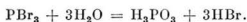


În conformitate cu principiul lui Le Chatelier, echilibrul acestei reacții depinde și de temperatură și de presiune: în condiții normale, echilibrul este aproape complet deplasat spre dreapta, iar peste 300° spre stînga.

Tricolorura de fosfor este mai grea decît apa, are miros puternic, sufocant și acțiune lacrimogenă, iar vaporii sînt toxici.

Tribromura de fosfor, PBr_3 . Tribromura de fosfor se obține violent, din brom lichid și fosfor. Pentru o preparare mai puțin violentă se prepară trîndu-se o soluție de fosfor alb în sulfură de carbon cu cantități mici, adăugate treptat, de brom tot în sulfură de carbon, solventul îndepărtîndu-se prin distilare.

Este un lichid incolor ce fierbe la 176° și se solidifică la —41°,5. Datorită hidrolizei, fumegă la aer:



Așa se poate prepara acidul bromhidric în laborator. Tribromura se dizolvă în solvenți organici.

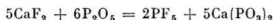
Triiodura de fosfor, PI_3 . Triiodura de fosfor se obține din iod și fosfor dizolvate în sulfură de carbon, utilizînd un exces de iod.

La evaporarea soluției se obțin cristale de prizme hexagonale sau tăblițe roșii care se topesc la 61°. La aer umed se descompune, iar cu cantități mai mari de apă hidrolizează dînd iod, acid fosforos și acid iodhidric. Reacția constituie o metodă de preparare a acidului iodhidric în laborator.

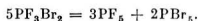
Halogenuri de tipul PX_5 . *Pentafluorura de fosfor*, PF_5 . Pentafluorura de fosfor se poate prepara în mai multe feluri: din pentaclorură de fosfor și pentafluorură de arsen:



sau prin încălzirea anhidridei fosforice și a fluorurii de calciu:



sau prin încălzirea fluobromurii de fosfor PF_3Br_2



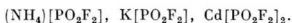
Fluobromura de fosfor se obține din brom și trifluorură de fosfor prin tratare la -20° .

Este un gaz incolor, care fumează la aer și se licheface la 16° sub o presiune de 23 at. Pentafluorura lichidă fierbe la -75° și se solidifică la -83° . Cu amoniacul uscat dă combinația solidă $2PF_5 \cdot 5NH_3$, galbenă, solubilă în apă.

Pentafluorura de fosfor, spre deosebire de celelalte halogenuri, poate adăuna un ion de fluor, dând ionul complex $[PF_6]^-$. Acidul $H[PF_6]$ a fost preparat din acid fluorhidric și pentoxid de fosfor și separat ca sare de nitron. Din aceasta s-au preparat apoi sărurile de amoniu, bariu, potasiu. Hexafluorofosfații de amoniu și potasiu au fost obținuți și din fluorurile respective cu pentaclorură de fosfor.

La tratarea pentoxidului de fosfor cu acid fluorhidric se obțin și acizii oxifluorofosforici: $H[PO_2F_2]$ și $H_2[PO_3F]$, care pot fi considerați ca derivând de la acidul ortofosforic prin înlocuirea unuia sau a doi hidroxili prin fluor.

Acidul dioxifluorofosforic, asemănător acidului percloric, hidrolizează repede, cunoscându-se însă sărurile sale:

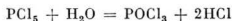


Acidul trioximonofluorofosforic e mult mai stabil. Au fost preparate o serie de săruri: $Ag_2[PO_3F]$, $Pb[PO_3F]$, $Hg[PO_3F]$, $K_2[PO_3F]$, $(NH_4)_2[PO_3F]$, $(NH_4)H[PO_3F]$ care se aseamănă sulfatilor.

Pentaclorura de fosfor, PCl_5 . Pentaclorura de fosfor se poate prepara prin arderea fosforului în clor, prin trecerea unui curent de clor printr-o soluție de fosfor în sulfură de carbon sau din triclorură de fosfor și clor uscat:



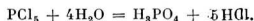
În ultimul caz se trece un curent de clor uscat printr-un vas răcit cu apă cu gheață în care se lasă să picure triclorura de fosfor. Se separă cristale fine albe-gălbui, iar final se solidifică întreaga masă. Curentul de clor trebuie să fie în exces pentru a asigura formarea pentaclorurii (nu a triclorurii). Substanța prin încălzire la presiunea normală, sublimă la 100° , fără să se topească. Încălzită în tub închis, sub presiunea propriilor produse de disociere, se topește la 148° . Disocierea crește cu temperatura: la 180° , 40% din PCl_5 e disociată, la 250° , 80%, iar la 300° practic total, iar masa gazoasă e colorată în verzui din cauza clorului liber rezultat. Este o substanță albă, solidă, mai reactivă decât PCl_3 , vaporii sînt toxici, cu apa reacționează energetic și conduce la oxiclорură de fosfor și acid clorhidric:



Cu exces de apă, oxiclорura reacționează mai departe și dă naștere la acid fosforic:



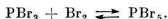
asa că reacția globală se poate scrie:



Pentaclorura reacționează și cu alte substanțe care conțin grupe hidroxil sau oxigen. Bioxidul de sulf e transformat în clorură de tionil, SOCl_2 , trioxidul de sulf în clorură de piro-sulfuril, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, acidul sulfuric în acid clorosulfonic, O_2S $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$, acidul boric în anhidridă borică.

Pentaclorura de fosfor e întrebuințată în chimia organică ca clorurant puternic: acidul acetic e transformat în clorură de acetyl, alcoolul etilic în clorură de etil etc.

Pentabromura de fosfor, PBr_5 . Pentabromura de fosfor se obține din tribromură de fosfor și brom:



Răcind brusc vaporii, se obțin cristale galbene, iar prin răcire lentă se obțin cristale roșii stabile ce se topesc la 106° .

Pentabromura de fosfor, ca și pentaclorura, fumează la aer umed și se descompune prin încălzire.

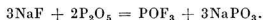
Pentaiodura de fosfor, PI_5 . Pentaiodura de fosfor, deși descrisă ca o combinație solidă roșie, are existența îndoielnică.

Oxihalogenuri, POX_3 . *Oxifluorura de fosfor*, POF_3 . Oxifluorura de fosfor se obține din pentoxid de fosfor, peste care se trece acid fluorhidric uscat la temperatură peste 20° .

Se obține și din oxiclорură de fosfor și fluorură de zinc:

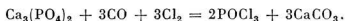


sau prin încălzirea pentoxidului de fosfor cu eriolită, cînd acționează de fapt numai fluorura de sodiu:



Este un gaz incolor, ce fumează la aer. În stare lichidă fierbe la -40° și se solidifică la -68° .

Oxiclorura de fosfor, POCl_3 . Oxiclorura de fosfor se poate obține prin acțiunea clorului și a oxidului de carbon asupra fosfatului de calciu, după metoda lui Putnicov și Silov. Se lucrează la 350° :

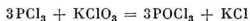


Oxiclorura de fosfor poate fi considerată ca provenind de la acidul ortofosforic prin înlocuirea celor trei hidroxili ai acestuia, prin trei atomi de clor.

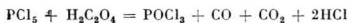
Se poate prepara și prin încălzirea pentoxidului de fosfor cu pentaclorură:



sau prin oxidarea triclорurii cu oxigen ozonizat sau clorat de potasiu:



sau din pentaclorură și substanțe care cedează apă prin descompunere, ca acidul oxalic anhidru sau acidul boric:



Oxicleorura distilată se prinde într-un vas răcit și apoi se purifică.

Este un lichid incolor, cu miros asemănător cu al tricleorurii de fosfor, vaporii ei sînt toxici, are punctul de topire $+1^\circ$ și punctul de fierbere 107° . Apa o descompune după reacția:

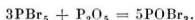


Dacă se folosește apa răcită cu gheață se formează la început acid dicloro-fosforic $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$, un produs uleios care se hidrolizează imediat.

Oxicleorura este un bun solvent pentru multe combinații anorganice și se folosește în chimia organică ca agent de clorurare și cristalizator la prepararea coloranților, anhidridei acetice, la prepararea plastifiantilor.

Clorura de pirofosforil, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, se obține prin încălzirea pentoxidului de fosfor cu oxicleorura sau pentaclorura de fosfor. Este un lichid incolor, care fumegă la aer umed și fierbe la $210\text{--}215^\circ$, cu descompunere parțială.

Oxibromura de fosfor, POBr_3 . Oxibromura de fosfor se obține din pentoxid și pentabromură de fosfor:

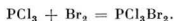


Este o substanță incoloră, cristalină, care fumegă la aer umed, se topește la 65° și fierbe la 193° .

În afară de combinațiile amintite se cunosc și halogenuri mixte, atît derivînd de la fosforul trivalent, cît și de la cel pentavalent. De pildă PF_2Cl are temperatura de topire -165° și temperatura de fierbere 47° . Acesta reacționează cu apa ca și halogenurile simple:



Halogenurile mixte cu fosfor pentavalent se pot prepara după schema:



În același chip se pot prepara PBr_3Cl_2 , PF_3Cl_2 etc. Aceste halogenuri mixte sînt mai puțin stabile decît cele obișnuite și prin încălzire se descompun:

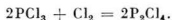


Pentru toate halogenurile fosforului este caracteristică tendința de a forma compuși de adiție, în general stabili. Se cunosc, de exemplu, compuși de forma: PCl_3Br_4 , PCl_3Br_8 , PCl_2Br_7 , PBr_7 , $\text{PCl}_3\text{Br}_{18}$ etc., sau cu amoniacul: $\text{PCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{PCl}_5 \cdot 8\text{NH}_3$ etc.

Oxihalogenurile mixte, cum sînt POFClBr (p.f. 80°), sînt și ele cunoscute.

De asemenea se cunosc sulfohalogenuri asemănătoare cu oxihalogenurile, în care oxigenul e înlocuit cu sulf: PSCl_3 , PSBr_3 , PSF_3 .

Halogenurile P_2Cl_4 și P_2I_4 . Halogenurile P_2Cl_4 și P_2I_4 se formează sub acțiunea descărcărilor obscure electrice asupra unui amestec de trihalogenură și halogeni:



Diiodura se obține și din fosfor alb sau roșu, în sulfură de carbon ca solvent.

P_2Cl_4 este un lichid incolor cu p.t. -28° și p.f. 180° .

Cu timpul se descompune la temperaturi obișnuite, mai repede la lumină și căldură. Nu se știe încă precis dacă combinația are formula PCl_2 sau P_2Cl_4 . I se atribuie formularea P_2Cl_4 prin analogie cu iodura corespunzătoare a cărei greutate moleculară a fost determinată prin măsurarea densității de vapori.

P_2I_4 formează cristale portocalii cu p.t. 125° .

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU ALTE ELEMENTE

Sulfurile de fosfor se obțin prin încălzirea fosforului roșu cu sulf în diferite proporții. Se cunosc mai multe sulfuri: P_4S_3 , P_4S_7 , P_4S_{10} , PSF_3 , PSCl_3 .

Prin topirea sulfului cu fosfor roșu, într-o atmosferă de bioxid de carbon, au fost obținute trisulfura de fosfor, P_4S_3 , heptasulfura, P_4S_7 și decasulfura, P_4S_{10} . Prin recristalizare din solvenți sau topituri, substanțele obținute sînt stabile la aer uscat. La temperaturi mai ridicate, în prezența de aer sau substanțe care cedează oxigen, se aprind.

Trisulfura de fosfor, P_4S_3 , se prepară din fosfor roșu și sulf în raport de 3S: 4P, la 250° , în atmosferă de bioxid de carbon, iar produsul cenușiu obținut se purifică prin distilare în vid sau recristalizare din sulfura de carbon.

Se prezintă sub formă de prizme rombice, galbene. Punctul de topire este de $172^\circ,5$, iar cel de fierbere la presiunea normală de 408° . Apa o descompune numai la temperatură ridicată cu degajare de hidrogen sulfurat, iar față de alcool sau eter este stabilă. Asemănător fosforului incolor la $40-60^\circ$ prezintă fenomenul de luminescență. La 100° se aprinde. Cu sulful reacționează, dînd *pentasulfură*, P_4S_5 , numai sub influența luminii și a urmelor de iod, care catalizează reacția. Pentasulfura se descompune la temperatură mai ridicată în P_4S_3 și P_4S_7 .

Formula în soluție sau în stare de vapori este P_4S_3 . Trisulfura, fiind mai puțin periculoasă ca fosforul alb, se întrebuințează la fabricarea chibriturilor care se aprind prin frecare pe orice suprafață.

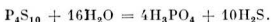
Heptasulfura de fosfor, P_4S_7 , se obține în același mod ca trisulfura, dar raportul între sulf și fosfor este de 7S : 4P. Purificarea ei se face prin distilare în vid, fiind puțin solubilă în sulfură de carbon și practic insolubilă în alți solvenți. Se prezintă sub formă de cristale galbene, cu punct de topire 310° . Fierbe la 523° , iar apa o descompune cu degajare de hidrogen sulfurat,

Formula P_4S_7 i-a fost atribuită în urma determinărilor densității de vapori.

Pentasulfura, P_2S_5 , sau *decasulfura de fosfor*, P_4S_{10} , se obțin ca și celelalte două combinații, din sulf și fosfor roșu, în raportul 5S : 2P; se poate obține și din trisulfură și sulf la 180°, în naftalină ca solvent.

Se prezintă sub formă de cristale galben deschis care se topesc la 290°. Fierbe la 515°, iar din densitatea de vapori ar rezulta greutatea moleculară corespunzătoare formulei P_2S_5 ; din determinări ebullioscopice însă rezultă greutatea moleculară corespunzătoare formulei P_4S_{10} .

Decasulfura arde în aer cu flacără alb albăstruie. Este solubilă în hidroxizi alcalini, amoniac; în aer umed se descompune cu degajare de hidrogen sulfurat. Cu apa, prin încălzire, se descompune după reacția:



Este întrebuințată în chimia organică ca sulfurant energetic; se obține astfel mercaptan din alcool, tiofen din anhidridă maleică și acid tioacetic din acid acetic.

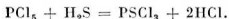
Tratată cu hidroxizi alcalini și precipitând apoi cu alcool se obțin, în funcție de temperatură, mono-, di- și tritiofosfați (Me_2PSO_3 , $Me_2PS_2O_2$ și Me_2PS_3O). Se cunosc și tiohalogenurile PSF_3 și $PSCl_3$.

Tiofluorura de fosfor, PSF_3 , se obține tratând la 250° decasulfura de fosfor cu fluorură de plumb:

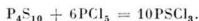


Se prezintă sub formă gazoasă și se aprinde spontan.

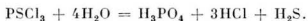
Tioclorura de fosfor, $PSCl_3$, se prepară prin tratarea la 130° a triclozurii de fosfor cu sulf sau din pentaclorura de fosfor și hidrogen sulfurat:



Se poate obține și din pentaclorură și sulfură de carbon, sulfură de stibiu sau decasulfură de fosfor:



Este un lichid incolor care fierbe la 125° și se descompune în contact cu apa, încet la rece și repede la cald, după reacția:



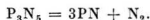
Nitrurile de fosfor. Nitrura fosforului pentavalent, P_3N_5 , se obține din P_2O_5 sau P_2S_5 cu amoniac uscat.

Produsul obținut, în urma reacției dintre pentasulfura de fosfor și amoniac, se încălzește mult timp în curent de amoniac uscat și la sfârșit la 850° într-un curent de hidrogen.

Pentazotura de fosfor se poate obține și din pentaclorura de fosfor și azotura de aluminiu, la temperaturi peste 200° :



sau prin încălzirea în vid a fosfanului $(\text{PN}_2\text{H})_n$ la 400° . Fosfanul rezultă intermediar în urma reacției dintre pentaclorura de fosfor și amoniac. Pentazotura este o substanță solidă albă, care la $700\text{—}750^{\circ}$ se descompune în nitrura fosforului trivalent și azot:



Este insolubilă în solvenți obișnuiți, iar la aer este stabilă. Reacționează la cald cu hidrogenul dînd NH_3 și fosfor. Încălzită peste 600° , în curent de clor sau oxigen, arde.

Prin hidroliză, la temperatură înaltă și presiune, aceste nitruri trec în fosfați de amoniu:



Azotura $(\text{PN})_n$, a cărei existență este îndoielnică, se obține din încălzirea pentazoturii la 700° sau a clorurii de fosfonitril $(\text{PNCl}_2)_3$ cu sodiu metalic. Cu apă hidrolizează conform reacției:

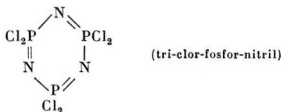


Clor-fosfor-nitrili se obțin din pentaclorură de fosfor și clorură de amoniu prin încălzire la $120\text{—}150^{\circ}$. Se formează clorura ipotetică $\text{Cl}_2\text{P} \equiv \text{N}$ care se polimerizează spontan:

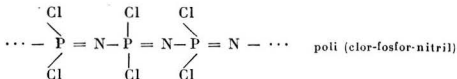


S-au izolat compuși cu gradul de polymerizare $n = 3, 4, 5, 6$ și 7 . Prin încălzirea acestora la 350° se formează poli-clor-fosfonitrilii, cu n foarte mare, asemănătoare cu cauciucul natural, elastici și rezistenți.

Structura acestor compuși ar fi ciclică pentru $n = 3$ și 4



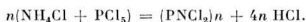
iar pentru $n > 4$, structura ar fi filiformă:



Tendința mare de polimerizare se datorește configurației sale electronice nesaturate, întocmai ca în cazul ionului metafosfat:



Un randament mai bun a fost obținut prin încălzirea pentaclorurii de fosfor cu clorura de amoniu în autoclave la 120°, eliminându-se acidul clorhidric rezultat, când depășea presiunea de 25 atm. Comod au fost obținute clorurile de fosfornitril, lăsând să acționeze 20 ore la 135° clorura de amoniu asupra pentaclorurii de fosfor dizolvate în tetraclorețan:



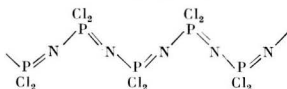
Clorura de amoniu nereacționată se filtrează, iar prin distilarea lichidului în vid se obține o masă alb-gălbuie, cristalină, care, purificată și recristalizată din benzen, conține $(\text{PNCl}_2)_3$ și $(\text{PNCl}_2)_4$. Trimerul este separat de tetramer prin distilare în vid, căci la 10 mm presiune trimerul fierbe la 124°, iar tetramerul la 185°. Trimerul se topește la 114°, iar tetramerul la 123°,5.

Clorurile de fosfornitril sînt albe-gălbui, unsuroase la pipăit și cu miros empireumatic. Sînt insolubile în apă, solubile în solvenți obișnuiți. Cele solide sînt stabile față de acizi și baze. Făcînd să acționeze amoniac gazos asupra trimerului $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ are loc o amonoliză, obținîndu-se la început combinația $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$, iar apoi $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_6$ care, încălzită în aer, trece în fosfan $(\text{PN}_2\text{H})_n$, pulbere albă, insolubilă în apă. Prin încălzirea în vid a acesteia se obține pentazotura de fosfor P_3N_5 .

Atomii de clor din trimer $(\text{PNCl}_2)_3$ sînt înlocuiți sub acțiunea aminelor organice, cu radicalii respectivi. Astfel anilina, piperidina și fenilhidrazina dau combinațiile: $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)_6$, $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH.NH.C}_6\text{H}_5)_6$, $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NC}_5\text{H}_{10})_6$. Monomerul PNCl_2 nu a putut fi izolat.

Încălzind trimerul $(\text{PNCl}_2)_3$ 2—3 ore la 300°, în tub închis vidat, se obține polimerul $(\text{PNCl}_2)_n$ incolor, elastic, nevolatil și insolubil în solvenți neutri. Produsul are proprietăți asemănătoare cauciucului, avînd un grad de vulcanizare mai redus. Acest „cauciuc anorganic“ poate fi păstrat la rece mai multe luni, iar bucăți tăiate din el se întind de 6 ori lungimea lor și revin apoi la dimensiunile inițiale. Produsul întins are birefringența și anizotropia cauciucului, iar în urma studiilor razelor X s-a văzut că prezintă o diagramă de fibre ca în cazul cauciucului, produsul neîntins dînd o diagramă de substanță amorfă.

Formula acestei policloruri de fosfornitril, în concordanță cu rezultatele roentgenografice și prin asemănare cu aceea a cauciucului, este în formă de lanțuri. Lanțurile sînt în formă de zigzag, unghiul $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ fiind de 102°:



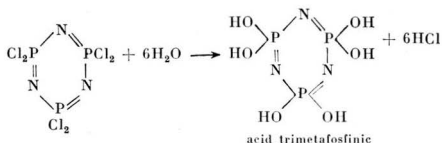
Atomii de azot, așezați între atomii de fosfor, nu trebuie neapărat să fie în planul acestora din urmă. Lanțurile sînt orientate în sensul întinderii. Forțele între atomii sau grupele de atomi sînt mai mari în sensul întinderii decît în plan normal pe această direcție, așa cum rezultă din orientarea suprafețelor de rupere în aer lichid. Un lanț conține cel puțin 200 grupe PNCl_2 , iar greutatea moleculară este cel puțin 20 000.

Cauciucul anorganic, prin absorbție de benzen, se umflă și formează cu timpul soluri amorse.

Este supus îmbătrînirii ca și cauciucul natural, dar într-un interval mai scurt ca și acesta. În două luni, chiar păstrat în vase închise, devine sfărîmicios și se formează polimeri interiori solubili în solvenți organici. Acest fapt se datorește orientării moleculelor, ceea ce micșorează libertatea fiecăreia dintre ele.

Prin încălzire la 500° , cauciucul anorganic este transformat într-un produs negru, infuzibil, insolubil și neelastic. Mecanismul polymerizării ar fi că o moleculă de clorură de fosfornitril se scindează în grupări monomere PNCl_2 , care datorită structurii lor nesaturate se unesc cu alte molecule de fosfornitril, ajungîndu-se în felul acesta la polimeri din ce în ce mai înalți.

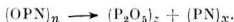
Prin hidroliza clor-fosfor-nitrililor se obțin acizi metafosfinici:



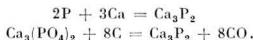
Se mai cunoaște o oxinitură de fosfor OPN polymerizată $(\text{OPN})_n$, care se prepară din oxiclорură de fosfor și amoniac lichid:



Este o pulbere albă, amorfă, insolubilă și nevolatilă, foarte stabilă. Pe la 800° se descompune după ecuația:



Fosfurile metalice se obțin prin combinarea directă dintre fosfor și metal, sau prin reducerea fosfaților cu cărbune:



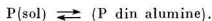
Se hidrolizează ușor, cu formare de PH_3 , numai fosfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase.

Fosfurile metalice au o deosebită importanță pentru industria metalurgică. În timp ce calitățile mecanice ale unor metale sînt îmbunătățite printr-un mic conținut în fosfură (de exemplu: fosfura de cupru în cuprul metalic), în cazul altor metale prezența fosfurii e defavorabilă (ex. fosfura de fier din fierul metalic) și trebuie îndepărtată cu grijă în timpul fabricației.

DIN BIOCHIMIA FOSFORULUI

Fosforul alb, hidrogenul fosforat și derivații oxigenați ai fosforului trivalent (incomplet oxidați) sînt otrăvuri puternice, pe cînd acidul fosforic și sărurile lui nu numai că nu sînt toxici, dar sînt indispensabili vieții.

Fosforul necesar plantelor este luat din pămînt și transformat în substanțe albuminoide complexe. De aici fosforul trece în corpul animalelor și al omului. O parte din fosfor este redat solului încă în timpul vieții animalelor (urină) și în special după moartea animalelor și plantelor. Astfel fosforul legat organic se reîntoarce în pămînt, unde e transformat în fosfor mineral și circuitul fosforului se încheie în felul acesta:



Deoarece sărurile neutre sînt insolubile și neasimilabile de către plante, se fabrică îngrășăminte de săruri solubile de ale fosforului, omul intervenind astfel în transformarea ciclului parcurs de fosfor în natură.

Capitolul XV

GRUPA A IV-a A SISTEMULUI PERIODIC

Elementele din grupa a IV-a principală a sistemului periodic, în ordinea greutății atomice, sînt: carbonul (C), siliciul (Si), germaniul (Ge), staniul (Sn) și plumbul (Pb).

Carbonul constituie elementul de bază în componența organismelor animale și vegetale, iar siliciul este elementul principal al regnului mineral.

Elementul din capul grupei, carbonul, se deosebește prin proprietățile sale fizice și chimice de celelalte elemente ale grupei.

În tabela 34 se poate vedea că pe măsură ce crește numărul de ordine, greutatea specifică, raza atomică, raza ionică cresc, iar punctele de topire și fierbere scad.

TABELA 34

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Numărul atomic	6	14	32	50	82
Greutatea atomică	12,01115 ± ± 0,00005	28,086 ± ± 0,001	72,59	118,69	207,19
Greutatea specifică	2,2	2,33	5,35	7,28	11,34
Temperatura de topire	3 845°	1 413°	958°,5	231°,8	327°,4
Temperatura de fierbere	3 927°	—	—	2 362°	1750°
Raza atomului (Å)	0,77	1,17	1,22	1,40	1,74
Raza ionului IV max. (Å)	0,2	0,39	0,44	0,74	0,84

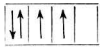
Aceste elemente se găsesc între elementele electropozitive din grupele I, II și III și cele electronegative din grupele V, VI și VII.

Atomii elementelor din grupa a IV-a posedă pe ultimul înveliș patru electroni; înseamnă că vor avea valența patru, indiferent dacă legea octetului se realizează prin câștig de patru electroni sau pierdere de patru electroni.

În ambele cazuri disproporția dintre sarcina nucleară și sarcina pozitivă sau negativă a ionului format este prea mare, pentru ca acest ion să fie stabil, rezultând de aici o mică tendință de ionizare. În realitate, ionii negativi nu formează decât carbonul, în stare solidă carburile de beriliu CBe_2 și de aluminiu C_3Al_4 , iar ionii Me^{4+} nu se cunosc decât la staniu și plumb, tot în stare solidă. Acești ioni sînt hidrolizați de apă, rezultând în primul caz hidruri, iar în cazul al doilea, hidroxizi sau oxizi.

Tendința redusă de a forma ioni la primele două elemente ale grupei (C, Si) este explicată printr-o tendință pronunțată de a forma covalențe, ceea ce rezultă din structura învelișului electronic al acestuia (starea cuantică a electronilor pentru carbon fiind: $1s^2 2s^2 2p^2$, iar pentru siliciu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$).

Carbonul și siliciul se cunosc numai în stare tetravalentă, pe cînd germaniul, staniul și plumbul sînt bivalente în unele combinații. Stabilitatea combinațiilor bivalente crește de la germaniu la plumb. În aceste combinații, elementul se comportă ca și cum doi din electronii săi de valență ar fi absenți

(perechea de electroni inerti, din substratul s ). De fapt carbonul

formează combinația CS care este însă foarte instabilă, iar în monoxidul de carbon CO, bivalența este formală, căci în realitate este tetravalent (trei covalențe și o electrovalență $\cdot\dot{C}::\ddot{O}\cdot$). Combinațiile siliciului bivalent SiO , SiS , sînt de asemenea instabile. Germaniul formează combinații bivalente ca GeO , GeS , $GeCl_2$, care însă au tendința accentuată de a se oxida la formele cu valența superioară (IV). Staniul formează combinații stabile, bivalente, iar la plumb combinațiile bivalente sînt mai stabile decât cele tetravalente, care au un caracter puternic oxidant.

Față de hidrogen, numărul de coordinație este 4, stabilitatea combinațiilor descrescînd de la carbon la plumb. Carbonul formează un număr mare de combinații hidrogenate, extrem de stabile, siliciul formează 6 asemenea combinații, germaniul 3, combinația SnH_4 este puțin stabilă și singura existentă, iar hidrura de plumb PbH_4 este foarte instabilă.

Față de halogeni, carbonul și siliciul au aceeași valență, pe cînd celelalte elemente au numărul de coordinație 6: $[MeX_6]^{2-}$, stabilitatea combinațiilor scăzînd de asemenea de la carbon spre plumb. Ținînd seama că volumul atomic crește de la C la Pb, tendința de a câștiga electroni va slăbi de la C la Pb, iar aceea de a pierde electroni va crește în același sens, ceea ce arată că trebuie să aibă loc o slăbire a caracterului metaloidic și o creștere a caracterului metalic de la C spre Pb.

Într-adevăr, caracterul metaloidic este foarte marcat la atomul de carbon, iar la atomul de Pb este accentuat caracterul metalic.

Caracterul metaloidic se manifestă, între altele, în stabilitatea hidrurilor care, după cum s-a văzut, este extrem de mare la carbon și, dimpotrivă, foarte mică la plumb. Stabilitatea unică în felul ei, a legăturii C—H și C—C, face posibilă existența chimiei organice.

Caracterul bazic al combinațiilor bivalente crește de la elementele ușoare la cele grele, întocmai ca și în celelalte grupe din sistemul periodic, fapt ce se observă atât la oxizi cât și la hidroxizi. Hidroxidul de germaniu are un caracter slab acid, hidroxidul de staniu este amfoter, iar la hidroxidul de plumb, predomină caracterul bazic.

Combinațiile cu oxigenul, de forma MO_2 , au un caracter acid și le corespund sărurile: carbonați, silicați, germaniați, stanați și plumbați, ultimii doi fiind hidrolizați rapid și total în apă. Formele de existență a sărurilor sînt cea meta, Me_2XO_3 și orto, Me_4XO_4 , în cazul metastanaților și metaplumbaților fiind posibilă și forma hidratată: $\text{Me}_2\text{XO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau cea complexă $\text{Me}_2\text{X}(\text{OH})_6$. Aditia de ioni O^{2-} se face cu atât mai mult, cu cât este mai mare atomul central, numărul de coordinație față de oxigen fiind după cum urmează: 3 la C, 4 la Si și Ge și 6 la Sn și Pb.

Una dintre deosebirile importante dintre carbon și celelalte elemente este că poate forma legături multiple în combinațiile cu oxigenul, azotul, sulfurul și chiar cu el însuși.

Și în această grupă, ca în toate celelalte grupe principale ale sistemului periodic, se confirmă regula că primul element face trecerea la grupa principală următoare. Așa, de exemplu, combinațiile simple oxigenate ale carbonului, spre deosebire de cele ale celorlalte elemente din grupă, sînt ușor volatile, întocmai ca ale azotului, elementul următor în perioadă. La fel în carbonați, întocmai ca și în azotați, numărul de coordinație este 3. Hidrocarburile nu sînt descompuse în apă întocmai ca și combinațiile hidrogenate ale azotului, spre deosebire de combinațiile hidrogenate ale celorlalte elemente din grupă. Există și alte asemănări ale combinațiilor carbonului cu combinațiile respective ale azotului.

CARBONUL

Simbol: C; valența 4 (în mod excepțional 2).

Greutatea atomică 12 (mai exact $12,01115 \pm 0,00005$)

Stare naturală. În natură, carbonul este răspîndit relativ puțin și nu reprezintă decît 0,14% față de cantitatea celorlalte elemente. Totuși, rolul jucat de carbon în natură este incomparabil mai mare decît al celorlalte elemente, fiindcă stă la baza tuturor compușilor necesari vieții animalelor și plantelor.

În atmosferă se găsește într-o concentrație de 0,03 vol % sub formă de bioxid de carbon, rezultat din respirația viețuitoarelor, din combustiiile vii ale combustibililor solizi, lichizi și gazoși, în emanații vulcanice, fermentații etc.

Formele sub care se prezintă carbonul în natură sînt foarte variate. Îl întîlnim liber, sub formă de carbon cristalizat în diamant și grafit.

În natură se găsesc zăcămintele fosile bogate în carbon, provenite din plante, în decursul epocilor geologice, păstrate în scoarța pământului la adăpost de oxigenul atmosferic. Se desprind două mari clase de zăcămintele: cărbuni și bitumuri, foarte importante prin întrebuințarea lor practică drept sursă de energie (combustibil) și materie primă pentru obținerea altor combinații ale carbonului.

Carbonul se găsește în regnul mineral sub formă de combinații, cum sînt carbonații, dintre care cel mai răspîdit este carbonatul de calciu, CaCO_3 , sub formă de piatră de var, marmură, cretă, toți compușii organici din regnul animal și vegetal, precum și produsele lor de descompunere (țiteiul, cărbunele de pământ sau cărbunele mineral ș.a.m.d.).

Creta s-a format din scoici microscopice de foraminifere.

Tot sub formă de carbonați se găsește și ca magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, formind lanțuri întregi de munți, witerită BaCO_3 , stronțianită SrCO_3 , sideroză FeCO_3 , rodocrosită MnCO_3 , smithsonit ZnCO_3 și ceruzită PbCO_3 .

Se mai găsește apoi și sub formă de succinit (bernștein) rășină fosilă $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_4$, melith $\text{Al}_2\text{Cl}_{12}\text{O}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ sare de aluminiu a acidului melitic $\text{C}_6(\text{COOH})_6$, whewelith $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (oxalat de calciu), oxalit $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 1 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Vom face întâi o clasificare a cărbunilor pentru a-i studia pe rînd și apoi vom examina combinațiile mai importante ale carbonului.

Cărbunii se pot clasifica în cărbuni naturali și cărbuni artificiali. Cărbunii naturali sînt diamantul, grafitul și toate varietățile de cărbuni de pământ (antracit, uilă, lignit și turbă). Cărbunii artificiali mai importanți pentru tehnică sînt: cărbunele de lemn sau mangalul, cocsul, negrul de fum, cărbunele animal și cărbunele de retortă. Această clasificare se vede mai clar din tabloul următor:

Cărbuni naturali	{	Cărbune cristalizat	{	diamant
			{	grafit
	{	Cărbune de pământ	{	turbă
			{	lignit
Cărbuni artificiali	{		{	uilă
			{	antracit
		Cărbune de lemn (mangal)		
		Cocs		
		Negru de fum		
	{	Cărbune animal		
		Cărbune de retortă		

Cărbunele rezultat prin descompunerea termică a diferitelor combinații ale carbonului, numit mai de mult și cărbune negru sau amorf, s-a dovedit în urma cercetărilor cu raze X, că are o structură microcristalină asemănătoare grafitului. Deosebiriile dintre varietățile carbonului negru, atît în ceea ce privește proprietățile, cit și aspectul, se datoresc mărimii cristalelor și aranjării lor.

S-au studiat roentgenografic atât diamantul cât și grafitul și s-a stabilit că aceste forme se deosebesc prin structura lor cristalină. Obținându-se linii de interferență de raze X caracteristice, rezultă că atât în diamant cât și în grafit așezarea atomilor este regulată.

Diamantul. Diamantul este cea mai dură dintre toate substanțele cunoscute. Diamantul pur e străveziu și incolor. Cristalizează în sistemul cubic. În cristal, fiecare atom de carbon e înconjurat de alți patru atomi, așezați la distanțe egale de 1,54 Å, în vîrfurile unui tetraedru regulat, iar legătura dintre atomii de carbon se face prin covalențe simple, ce formează între ele un unghi de 109°, 28'.

În rețeaua diamantului (fig. 140), rețea de tip atomic, deoarece punctele rețelei sînt ocupate de atomi, distanța dintre diferite planuri este de 2,05 Å. Așezarea are o structură afinată, deoarece ocuparea spațiului cu atomi este de 34% față de 74% cât ar fi în așezările compacte de sfere egale. Forțele de atracție dintre atomi sînt foarte puternice fiind de natură covalentă.

Această așezare a atomilor determină toate proprietățile diamantului. Așa se explică faptul că diamantul este foarte dur, că este casant (poate fi pulverizat într-un mojar de oțel), că nu conduce curentul electric și căldura, că are punctele de fierbere și de topire foarte ridicate, că este insolubil în orice dizolvant și că are o reactivitate chimică foarte scăzută.

Această structură de un tip special se mai datorește și faptului că cele patru valențe ale carbonului (cele patru orbite pe care se află electronii de valență) au o orientare tetraedrică. Din cauza acestei orientări în spațiu, nu pot exista molecule simple de carbon, avînd toate valențele satisfăcute (cum sînt la elementele trivalente N_2 , P_4). Orientarea uniformă a celor patru valențe în spațiu explică forma regulată cubică, precum și izotropia cristalelor de diamant, nefiind nici o direcție favorizată în cristal, față de alte direcții. Prin structura specială a rețelei diamantului se explică și căldura specifică anormal de mică a acestei substanțe ($C_v = 1,25$).

Diamantul s-a format probabil din cărbunele topit în timpul erupțiilor, care apoi s-a solidificat sub acțiunea presiunii foarte mari din scoarța pămîntului. Principalele regiuni de unde se extrag diamante sînt India, Brazilia și Africa de Sud, Congo, Coasta de Aur, Australia, Borneo și recent în Iacutia (U.R.S.S.), întovărășit de nisip și roci sedimentare.

Diamantul se extrage slărimîndu-se în mori rotative pămîntul diamantifer, care apoi este spălat în centrifuge, iar partea mai densă, circa 1% din material, e scurs pe suprafețe plane sau prin site agitate mecanic și unse cu vaselină, care rețin diamantele. După topirea acestei mase grase într-un cazan, diamantele se adună la fund.

Diamantul cristalizează în sistemul cubic și anume în dodecaedri romboïdali (mai rar în octaedri și tetraedri) incolori, transparenți, strălucitori,



Fig. 140. Așezarea atomilor de carbon în rețeaua diamantului.

puternic refringenți. Pur este incolor, cel african însă are o culoare gălbuie. Mai rare sînt varietățile de diamant transparente colorate, roșii, albastre, verzi etc. Diamantele colorate intens în negru (Carbonados) sînt utilizate în aparatele de foraje. Greutatea specifică a diamantului este de 3,514; este rău conducător de căldură și electricitate. Indicele de refracție pentru lumina roșie este de $n = 2,407$, iar pentru lumina violetă $n = 2,465$. Difracția luminii în diamant este mare, ceea ce dă naștere la joc de lumini, cunoscutele ape sau focul diamantului, care-l situează ca piatră prețioasă. Valoarea diamantelor crește după șlefuirea cu ajutorul prafului de diamant, briliantele rezultate avînd un joc de culori mai puternic. Greutatea diamantelor se exprimă în carate; un carat corespunzînd la 0,205 gr. Valoarea diamantelor depinde de greutate, claritate și puterea de refracție a luminii.

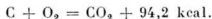
Diamantul este cel mai dur dintre toate substanțele (B_4C avînd aceeași duritate) și ocupă locul al zecelea în scara de duritate a lui Mohs.

Încălzind diamantul peste 1 500°, în absența aerului, acesta se transformă în grafit:



Distanța între planuri este mult mai mică la diamant (2,05 Å) decît la grafit (3,35 Å) încît pentru a transforma grafitul în diamant este nevoie de o presiune extrem de mare. Prima încercare în acest sens a făcut-o Moissan, 1879, răcind brusc o cantitate de fier topit saturat la cald cu carbon, așa încît miezul era supus contracției scoarței solidificate. După dizolvarea fierului în acizi, au fost obținute cristale foarte mici, de cîteva zecimi de milimetru, asemănătoare diamantului dar cu indice de refracție inferior. Încercările din 1942, cu mijloace de lucru și metode mult mai perfecționate, realizîndu-se presiuni de 120 000 kg/cm², au dus la rezultate negative (rezultate pozitive s-au obținut abia în 1955).

Diamantul este foarte rezistent față de agenții chimici. Este atacat numai de acizii și bazele oxidante, iar în aer arde numai la 850°, în oxigen la 700--800°, cînd trece în bioxid de carbon:



Afară de întrebuințarea lui ca piatră prețioasă, cam 10% din producția mondială, diamantul (în special cel negru, mai impur) se folosește industrial pentru a încălca virfurile diferitelor burghie și instrumente de tăiat. Astfel se perforează stîncile dure de granit, se găurește oțelul și fonta, se taie sticla, se șlefuiesc obiecte de metal și de piatră, se fac filiere prin care se trag fire subțiri din metale dure ca wolframul pentru filamentele lămpilor electrice etc.

Grafitul. Spre deosebire de diamant, acesta este cenușiu, opac, moale și unsuros la pipăit, lasă urme pe hîrtie, se desface ușor în foițe subțiri (se clivează), conduce bine curentul electric și căldura. Grafitul cristalizează

în sistemul hexagonal (fig. 141). Spre deosebire de diamant, nu toți atomii din cristallul de grafit se găsesc la aceeași distanță. Atomii de carbon sînt așezați în planuri paralele în colțurile unor hexagoane regulate. Distanța dintre atomii de carbon din același plan este de 1,42 Å, iar între atomii din planuri diferite este de 3,35 Å. Legătura atomilor de carbon din planuri diferite este mai slabă decît a atomilor din același plan, și din această cauză, cristallul se desface în foițe după planurile de clivaj.

În grafit două straturi cristalografice identice se găsesc la distanța de 6,70 Å. În planurile hexagonale, fiecare atom de carbon se leagă numai de alți trei atomi de carbon, prin legături covalente, cel de-al patrulea electron de valență servind la legarea planurilor între ele printr-o legătură asemănătoare legăturii metalice. Din cei patru electroni ai fiecărui atom de carbon, 2s și 2p, numai trei sînt legați în plan; din această cauză, subgrupa *p* este slabită și cel de-al patrulea electron din substratul *p* se poate mișca aproape liber, imprimînd grafitului proprietăți analoge metalelor, ca: aspect, capacitate, conductivitate. Pe cînd rețeaua diamantului este tridimensională, aceea a grafitului este bidimensională. Legătura puternică în interiorul fiecărui plan, și mai slabă între planuri, determină clivajul grafitului în direcția planurilor (la apăsare planurile cedează întîi prin alunecare unul față de altul) și duritatea mică a cristalelor (rupere pe rînd).

Structura grafitului explică și comportarea sa chimică, de formare a combinațiilor interstițiale, care iau naștere prin intercalarea de atomi sau ioni între straturile rețelei, care se depărtează.

Grafitul este mult mai răspîdit ca diamantul, zăcămintele importante găsindu-se în Ceylon, Madagascar, Siberia, Noua Zeelandă, Statele Unite, Cehoslovacia. Se găsește de asemenea și la noi în țară.

Grafitul este stabil în absența aerului, chiar la temperaturi foarte ridicate. Sub presiune și la temperatură înaltă, grafitul se topește, iar dacă presiunea este cea normală, se volatilizează. Grafitul este mai puțin rezistent la agenții chimici ca diamantul; încălzit în aer sau oxigen arde chiar la 700°.

Una din reacțiile interesante ale grafitului este aceea cu fluorul. Se știa mai de mult că grafitul încălzit peste 450° formează cu fluorul tetrafluorură de carbon, CF₄. S-a observat apoi că se produce o umflare și mici explozii la electrozii de cărbune întrebuițați la prepararea fluorului pe cale electrolitică. Acest lucru s-a stabilit că s-ar datora, între 280°—420°, formării unui produs cenușiu, hidrofob, de compoziția CF. Descompunerea acestuia are loc cu explozie, obținîndu-se, pe lîngă cărbune și CF₄, C₂F₆, C₂F₄, combinații volatile.

Deoarece monofluorura nu reacționează cu hidrogenul la 400°, s-a dedus că este vorba de o legătură chimică și nu de o absorbție a fluorului. În urma

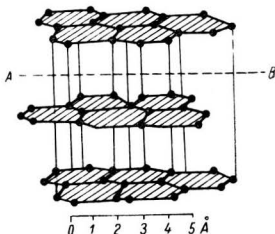


Fig. 141. Rețeaua cristalină a grafitului.

studiilor făcute cu raze X s-a văzut că structura grafitică se păstrează, mărindu-se însă distanța între straturi la 8,17 Å, din cauza intercalării ionilor de fluor care se leagă de fiecare atom de carbon al straturilor, prin intermediul celui de-al patrulea electron liber, printr-o legătură electrostatică.

Se cunoaște și oxidarea grafitului cu ajutorul cloratului de potasiu în mediu de acid azotic și sulfuric. Se obțin produși de culoare variabilă, de la verde la cafeniu, care conțin — pe lângă carbon — oxigen și hidrogen. Deoarece produsul este dizolvat sau peptizat de către alcalii, se credea că s-ar forma mai mulți produși de oxidare numiți acizi grafici. Aceștia la încălzire se descompun cu explozie, rămânând un reziduu negru de cărbune și degajându-se oxid și bioxid de carbon. Ulterior, s-a stabilit că nu este vorba de acid grafitic, ci de oxid grafitic de compoziție variabilă între formele C_6O_2 și C_6O_3 . Prin tratarea grafitului cu oxidant, acesta pătrunde în rețeaua stratificată a grafitului, neafectând carbonii din același plan, oxigenul cedat de oxidant formind însă, prin desfacerea legăturilor dintre pături, legături cu câte doi atomi de carbon deasupra și dedesubtul păturilor, prin intermediul celei de-a patra valențe a acestora. O dată cu intrarea atomilor de oxigen între pături, are loc și o mărire a distanței dintre acestea, de la 3,4 Å la 6—11 Å. Fiecare pătură a oxidului grafitic constituie o macromoleculă, iar între pături există forțe intermoleculare de tip Van der Waals. Produsul de oxidare al grafitului nu mai are caracter metalic, este colorat și higroscopic. S-a stabilit că hidrogenul găsit la analiza acestui produs nu provine din grupări hidroxilice, ci din apa pe care o absoarbe acest produs coloidal. După variația cantității de apă are loc și o variație de culoare a produsului coloid, având loc și un fenomen de umflare într-o direcție, prin mărirea distanței dintre pături. Alkaliile duc la progresarea acestei umflări, obținându-se final o soluție coloidală.

Oxidarea grafitului cu o cantitate mică de oxidanți, în mediu de acid sulfuric, are loc cu o umflare și o colorare a produsului în purpur sau albastru. În acest caz are loc o mărire a distanței dintre pături de la 3,4 Å la 4,55 Å, intrând grupări HSO_4^- și molecule de acid, între planurile atomilor de carbon. S-ar forma astfel combinații de forma: $C_{24}HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$. Analog s-au obținut percloratul, azotatul și seleniatul de grafit, combinații ce se pare că ar avea un caracter salin (de exemplu: $C_{24}ClO_4 \cdot 2HClO_4$).

S-a observat apoi că la prepararea carborundumului SiC din cărbune și cuarț în cuptor electric, în locurile mai calde se formează și grafit. Explicația acestui lucru este că la 2 000° carbonul microcristalin se combină cu siliciul, formind carbura de siliciu, care apoi la temperaturi mai înalte se descompune cu formare de grafit și siliciu, care se volatilizează și dă din nou carbură etc. Transformarea se datorește și măririi microcristalelor de grafit existente în cărbune, la temperaturi înalte. În urma acestei observații s-a trecut la prepararea grafitului sintetic din cărbune, cuarț și oxid de fier, prin încălzire timp de 12—24 ore într-un cuptor electric. Astăzi, grafitul utilizându-se larg în industria electrochimică, sub formă de electrozi rezistenți la agenții chimici, se fabrică dintr-un amestec de coes de petrol, smoală și ulei mineral greu, care se presează sub formă de cilindri și se acoperă cu un strat de nisip, încălzindu-se în cuptor electric.

Consumatorul principal al grafitului este industria ceramicii, care îl utilizează amestecat cu argilă, pentru confecționarea unor oale speciale (creuzete), folosite pentru retopirea metalelor sau transportul metalelor topite. Alte întrebări ale grafitului se bazează pe proprietatea lui de a fi bun conducător de electricitate. Astfel, grafitul servește drept electrozi în procesele electrochimice și electrometalurgice, pile, băi galvanice etc.

Se mai folosește la fabricarea coloranților minerali și a creioanelor.

Grafitul amestecat cu ulei de in servește la ungerea obiectelor de fier, pe care le protejează spre a nu rugini. Grafitul fin divizat este folosit și ca lubrifiant, singur sau în amestec cu vaselină, în ulei de uns, sau sub formă de suspensie coloidală în apă care conține tanin și urme de amoniac.

Grafitul natural, fiind mai unsuros, se întrebuințează în special ca lubrifiant și la fabricarea creioanelor, iar cel sintetic la fabricarea electrozilor.

Cărbunii artificiali. Se obțin din cărbunele de pământ sau din substanțe ce conțin carbon (gaz metan, produse petroliere, lemn etc.) prin descompunere la temperatură ridicată (carbonizare); masa neagră rămasă, și care se credea că este amorfă, este de fapt microcristalină, cu o structură apropiată de aceea a grafitului. Diferitele varietăți iau naștere în funcție de materialul și temperatura la care se lucrează. Mărind temperatura, crește și mărimea cristalelor, greutatea specifică și rezistența chimică. Astfel, la temperatura de 400° se obține un cărbune format din cristale mici ($\varnothing = 20 \text{ \AA}$), care apar la microscop ca fulgi poroși, buretoși (negru de fum, cărbune animal, cărbune de lemn). La 800° se obține un cărbune care are cristalele mai îndesate ($\varnothing = 20 - 40 \text{ \AA}$: cocs, carbon lucios), iar la 1 500° se obțin agregate cristaline ($\varnothing = 40 - 60 \text{ \AA}$) neorientate nici ele (grafit de retortă), care însă se aseamănă prin unele proprietăți cu grafitul natural (au o conductibilitate electrică destul de bună). Vom descrie pe scurt cele mai importante specii de cărbuni artificiali.

Cărbunele de lemn (mangalul) se prepară prin descompunerea termică a lemnului, în absența aerului.

Este un produs negru, poros, sfărâmicos cu un conținut de cenușă de 1—3% și greutate specifică de 1,7—1,8. Porozitatea și densitatea materialului depind de felul lemnului supus distilării. Un lemn bogat în lignină, ca: stejar, fag etc., dă cărbuni denși, iar unul sărac, ca: plop, salcie, anin, dă cărbuni ușori și poroși. Proprietățile fizice ale cărbunelui de lemn depind și de temperatura de distilare.

În procedeul primitiv de obținere a cărbunelui de lemn se pierdeau toate produsele volatile, ca: CO_2 , CO, CH_4 și H_2 , alcool metilic, acid acetic, gudron de lemn, pe câtă vreme astăzi distilarea se face în retorte, tocmai pentru obținerea acestora.

Cărbunele de lemn are o proprietate prețioasă: adsoarbe mari cantități de gaze și impuritățile din soluții. Din această cauză se folosește pentru analiza gazelor, confecționarea măștilor de gaze, la limpezirea și decolorarea soluțiilor (la fabricarea zahărului și a spirtului etc.). Un cărbune special, preparat în acest scop din lemn tare (nucă de cocos), se numește cărbune activ.

Un cărbune activ de bună calitate se mai obține prin carbonizarea părții lemnoase din simburii fructelor de caise, prune, piersici etc. S-a reușit să se prepare un cărbune activ bun și din lemne obișnuite.

Este interesant de remarcat că puterea adsorbantă a cărbunelui crește cu scăderea temperaturii și cu creșterea greutateii moleculare a substanței. Aplicând această însușire a cărbunelui activ, s-au putut separa gazele între ele: amestecul de gaze este adsorbit la temperatură joasă, apoi prin încălzire se pun în libertate la început gazele cu greutatea moleculară cea mai mică, pe urmă celelalte, pe rând, în ordinea creșterii greutateii moleculare.

Adsorbția mai e avantajată de micșorarea presiunii. În felul acesta, aerul e îndepărtat din porii cărbunelui activ și se poate adsorbi o cantitate mai mare de substanță. Adsorbția substanțelor lichide, de pildă, reușește foarte bine într-un vid înaintat (vid catodic).

Cărbunele de lemn mai servește la fabricarea pulberii negre și în gospodărie, în metalurgie (rafinarea cuprului, fabricarea fontei și a oțelurilor) la îndepărtarea fuzelului din alcool și în scopuri medicinale.

Cărbunele animal se prepară prin carbonizarea diferitelor resturi de animale (sînge etc.). Are aceleași proprietăți și întrebuințări ca și cărbunele de lemn, datorită puterii lui de adsorbție. Se întrebuințează mai ales în caz de intoxicații și fermentații intestinale.

Cărbunele de oase se poate obține din oasele degresate anterior, fie în cazane închise, fie prin distilare continuă în retorte verticale sau orizontale. În primul caz se obține un cărbune mai decolorat și mai bogat în carbon, procedeul al doilea permițînd să se culeagă și produsele volatile care distilă (NH_3 , CO_2 , $(\text{CN})_2$, baze piridinice, gudron).

Cărbunele de oase are, în medie, următoarea compoziție: 75—80% fosfat tricalcic, 6—10% carbonat de calciu, 1% fosfat și carbonat de magneziu, 1—2% bioxid de siliciu, 0,1—0,3% oxid de fier, 2—8% apă și 7—10% carbon.

Cărbunele de oase nu se poate întrebuința în industria acizilor tartric și citrici care s-ar combina cu calciul existent în cărbune, rezultînd astfel pierderi. În acest scop, ca și în scopuri farmaceutice, se utilizează un cărbune de oase special, digerat anterior cu acid clorhidric rece (8%) care dizolvă substanțele minerale.

Cărbunele de oase servește și ca pigment negru pentru crema de ghețe, vopsele de pictură etc. Servește, de asemenea, la îndepărtarea coloranților și a impurităților din soluție, îndeosebi la purificarea zahărului, a uleiurilor vegetale etc.

Negrul de fum (funinginea) se obține prin descompunerea termică în faza gazoasă a unor substanțe organice volatile (gaz metan, produse petroliere, naftalină, acetilenă etc.). În tehnică, această descompunere se realizează îndreptînd flacăra corpului care arde spre o suprafață de metal (canale) răcită cu apă. Între multiplele întrebuințări ale negrului de fum, amintim: fabricarea cernelurilor de tipar, a tușurilor, a cremei de ghețe, a unor vopsele pentru pictură și în industria pielăriei, ca adaos pentru cauciucurile folosite la fabricarea cauciucurilor de automobil, a șoșonilor, galoșilor etc.

Cocsul (metalurgic) este produsul solid rămas după distilarea uscată la 1 000—1 200° a cărbunilor de pământ. Se prezintă ca o masă cenușie închisă și se întrebuințează pe scară mare în industria metalurgică pentru extragerea metalelor din minereuri.

Se cunosc două feluri de cocs, după varietățile de huiilă care se distilă. „Cocsul de gaz” se obține ca produs secundar la fabricarea gazului de iluminat și este spongios, bogat în cenușă, folosindu-se la obținerea gazului de apă și generator, precum și drept combustibil pentru locuințe și uzine mici. Cel de-al doilea fel de cocs, cel metalurgic, obținut în cocserii, este infuzibil, relativ poros, de o mare rezistență mecanică. Compoziția sa aproximativă este: 90% C, 1% H₂, 3% O₂, 0,5—1% N₂ și circa 5% cenușă. Când arde, formează o flacără mică albastruie și dă 7—8 000 cal/kg. E folosit în metalurgie, în cuptoarele înalte, pentru obținerea fierului.

În cazul când distilarea are loc la temperatură mai joasă (600°) se obține un cocs grăunțos, negru, care când arde nu dă flacără nici fum și are o putere calorică mai mică (6—7 000 cal). Acesta se întrebuințează drept combustibil la filtrarea apei, prepararea vopselelor negre etc.

Carbonul lucios se obține prin descompunerea hidrocarburilor, făcând ca flacăra gazelor care ard să vie în contact cu suprafețe lucioase inactive, cum ar fi porțelanul smălțuit, încălzite la 800°. Această formă lucioasă, microcristalină atît în stare compactă cît și fin divizată, este mult mai rezistentă față de agenții chimici decît celelalte feluri de carbon microcristalin.

Cărbunele de retortă se obține pe suprafețele mai reci ale retortelor în care se distilă cărbunii de pământ și provine din descompunerea unor substanțe volatile.

Este obținut ca produs secundar la fabricarea gazului de iluminat, cît și în cocserii. Se prezintă ca o masă compactă, care se deosebește de grafit prin structura sa microcristalină, prin densitate mică (circa 2) și duritate mare datorită orientării neregulate a microcristalelor. E bun conducător de electricitate și din acest motiv se folosește pentru confecționarea electrozilor de cărbune, care găsesc intense aplicații în procesele electrochimice (fabricarea clorului, a sodiei), în metalurgie și în electrotehnică (pile electrice, arcuri voltaice etc.).

După cum s-a văzut, varietățile de cărbune microcristalin, și în special cărbunele de lemn, cărbunele de oase și cărbunele animal, au o mare capacitate de adsorbție față de gaze și substanțe dizolvate, pot fixa sau condensa la suprafața lor aceste substanțe. Acest lucru se datorește faptului că aceste varietăți au o mare porozitate, deci o mare suprafață specifică. Fenomenele de adsorbție superficială se explică printr-o condensare capilară în cazul vaporilor și o adsorbție de tip Van der Waals în cazul gazelor și a substanțelor dizolvate. La o temperatură constantă, cantitatea de gaz sau substanță dizolvată adsorbită este cu atît mai mare cu cît este mai mare presiunea, respectiv concentrația substanței dizolvate. Adsorbția crește la suprafața adsorbantului pînă cînd punctele active ale acestei suprafețe au fost acoperite cu un strat

unimolecular, cum se tinde să se creadă. Relația se exprimă matematic prin izoterma de adsorbție a lui Freundlich:

$$\frac{X}{m} : = a p^b$$

în care X = mg gaz adsorbit de m grame cărbune la presiunea p ;

a = constantă caracteristică a absorbantului, iar

b = constantă subunitară caracteristică gazului adsorbit.

Cantitatea de gaz adsorbită este cu atât mai mare cu cât este mai joasă temperatura, iar gazele cu cât sînt mai ușor lichefiabile, cu atât se adsorb mai ușor, capacitatea de adsorbție variind față de diferite substanțe și în funcție de polaritatea moleculelor.

Activitatea acestor cărbuni nu depinde numai de materia primă de la care se pleacă, ci și de procedeele de obținere. Un procedeu mai vechi este acela cu clorură de zinc, care constă în impregnarea resturilor vegetale cu clorură de zinc sau cu acid fosforic, săruri de amoniu, lapte de var, alcalii etc., care împiedică aglomerarea cărbunelui, după care urmează o carbonizare în retorte. Substanțele de impregnare sînt eliminate prin spălare cu acizi diluați, iar cărbunele rezultat este foarte fin divizat și deci foarte activ.

Procedeu mai nou „activare cu gaze” constă în tratarea cărbunelui la 800—1 200° cu gaze ca oxigen, bioxid de carbon și mai ales cu vapori de apă. Acestea îndepărtează pe de o parte toate grupele neorientate de atomi din jurul cristalelor, iar pe de altă parte, sapă în particulele de carbon, canale înguste sau pori adînci. Astfel, cărbunele capătă o suprafață interioară extrem de mare 300—1 000 m²/1 g cărbune, care determină însușirea cărbunelui activ de a adsorbi gaze și substanțe cu molecule mari din soluții.

Cărbunele animal se întrebuintează ca decolorant (sirop de zahăr, uleiuri vegetale), la recuperarea vaporilor de solvenți (CS₂, eter, benzen etc.), pentru separarea gazelor cu greutate moleculară mare de altele cu greutate moleculară mică (propan, butan, pentan se separă de metan și etan, cu care sînt amestecați în gazele de petrol), în măștile de protecție, și catalizator în reacțiile dintre gaze (HCl, HBr, HI, SO₂Cl₂, COCl₂ etc.).

Combustibili. Combustibilii sînt produși constituiți aproape exclusiv din carbon sau combinațiile acestuia și sînt surse de încălzire și energie. Ei pot fi solizi, lichizi (naturali și sintetici) și gazoși.

Combustibili solizi. Cărbunele de pămînt sau cărbunele mineral conține pe lângă carbon și alte substanțe. Cărbunii de pămînt s-au format din plantele care au ajuns în scoarța pămîntului prin diverse împrejurări. Aici, în lipsa aerului și sub acțiunea unor microorganisme, plantele au suferit transformări lente, chimice, favorizate de temperatură și presiune înaltă. Acest proces lent de transformare se numește incarbonizare, iar produsul transformării este în special cărbune și apă (formată din oxigenul și hidrogenul din moleculele substanțelor organice). Calitatea cărbunelui depinde de timpul și condițiile de transformare la care au fost supuse plantele; cărbunii de calitate superioară au cel mai ridicat procent de carbon, deci pentru aceștia timpul de incarbonizare a fost de cea mai mare durată. Acest timp de incarbonizare

condiționează compoziția chimică, proprietățile fizice și puterea calorifică a cărbunelui. Acești factori constituie criteriul după care se clasifică cărbunii de pământ în turbă, lignit, huiă și antracit.

Turba este un produs de descompunere relativ recentă a materiilor lemnoase ce se găsesc în plantele ierboase (stufăriș, papură, plante de baltă și deltă etc.). Turba păstrează încă structura fibrelor vegetale din care s-a format. Regiunile unde se exploatează turba se numesc turbării. Asemenea turbării se găsesc la noi în țară în Delta Dunării și în bălți. Turba conține cam 55—60% C și puterea ei calorifică este de 5 400 kcal/kg. Este un combustibil sărac și se pretează a fi întrebuințat pe loc sau la mici distanțe.

Lignitul (cărbunele brun) provine din conifere și palmieri. Structura lemnului se recunoaște încă bine în acest cărbune. Cu toate că vârsta lignitului trebuie să fie de milioane de ani, și el este relativ recent. Aproape tot cărbunele nostru din regiunea subcarpatică face parte din această categorie. Lignitul conține 65—75% C, iar puterea lui calorifică este 6 700 kcal/kg.

Spre deosebire de turbă și huiă, lignitul conține și puțin azot, iar produșii săi de distilare uscată au o reacție acidă.

Lignitul este un combustibil bun, atunci când nu conține prea mult sulf, cenușă și umiditate.

Huila este mai veche și conține 80—90% C. Ea are puterea calorifică cuprinsă între 8 100—8 400 kcal/kg. În acest cărbune, structura inițială nu se mai recunoaște. Huila provine în special din ferigi uriașe.

Este combustibilul cel mai important, deoarece se găsește în cantități mari în natură și are multiple întrebuințări. Produșii săi de distilare, spre deosebire de lignit, au o reacție alcalină (amoniac).

Prin distilarea uscată a huilei se obțin ape amoniacale, gaz de iluminat, gudron și ca reziduu, coals.

Antracitul are aceeași origine ca și huila, este însă mai vechi, conține o cantitate mai mare de carbon (95%) și are o putere calorifică mai mare (8 500 kcal/kg). Antracitul arde aproape fără fum, cu o flacără albastră și caldă.

Dăm mai jos tabela 35 cu proprietățile cărbunilor de pământ.

TABELA 35

Produsul	C%	Puterea calorifică în kcal/kg
Lemnul	50	4 500
Turba	57	5 400
Lignitul	72	6 700
Huila	80—91	8 100—8 400
Antracitul	96	8 500

Cărbunii de pământ au o deosebită importanță tehnică. Pe lângă folosirea lor drept combustibil, cărbunii de pământ, supuși la distilare uscată, dau naștere unor cărbuni speciali cu mare aplicabilitate în tehnică (coals, cărbune

de retortă, negru de fum etc.). Produsele volatile ce iau naștere la această distilare găsesc de asemenea diverse aplicații (combustibili, fabricarea sărurilor de amoniu, gaz de iluminat etc.), iar din gudroanele rezultate la distilare se extrag o serie de produse care stau la baza întregii industrii chimice organice de sinteză.

Combustibilii solizi artificiali, cocsul și cărbunele de lemn, au fost descriși la carbonul microcristalin.

Combustibili lichizi. Un combustibil lichid natural este petrolul, care se găsește între păturile impermeabile ale subsolului. În cantități mari se găsește în U.R.S.S., S.U.A., Mexic, Venezuela, Irak, Iran, Birmania, Iava, Borneo, Sumatra, iar în Europa și în țara noastră.

Petrolul, lichid galben-brun până la verde-negru, fluorescent, este un amestec de hidrocarburi și mici cantități de derivați oxigenați, sulfurați și azotați. El se întrebuințează ca atare sau se supune distilării, când se obțin fracțiunile:

- a) benzina cu pf 25—150° sau 200° după întrebuințare;
- b) petrol lampant cu pf 170—270°;
- c) motorina pf = 220—360°

și un reziduu, păcura, care reprezintă aproximativ 50% din petrolul brut și care se arde sau se întrebuințează ca materie primă la fabricarea uleiurilor de uns, a parafinei, asfaltului și pentru procedeele de cracare.

Benzina, petrolul lampant și motorina se rafinează prin spălare cu acid sulfuric, îndepărtându-se impuritățile sulfurate și produși intens colorați, iar apoi se rectifică. Dintre caracteristicile stabilite acestor fracțiuni ca: densitate, punct de fierbere, de inflamabilitate, de viscozitate, punctul de inflamabilitate are o deosebită importanță în cazul petrolului lampant, iar viscozitatea pentru uleiurile de uns.

Benzina este fracțiunea cea mai importantă, deși motorina a devenit importantă prin întrebuințarea sa drept combustibil la motoarele cu combustie internă (Diesel). Benzina se întrebuințează la motoarele cu explozie și ca solvent în industrie și laboratoare. O dată cu dezvoltarea tehnicii, cantitatea de benzină devenind neîndeustulătoare, s-a trecut la procedee de cracare, care constau în ruperea moleculelor mari ale hidrocarburilor superioare în molecule mici de hidrocarburi volatile. În aceste procedee de cracare se lucrează în fază lichidă la 400—500° și 15—50 at, iar în faza de vapori la 500—600° și presiune normală sau puțin superioară. În felul acesta, benzina poate fi obținută și prin piroliza păcurii, a motorinei sau a petrolului lampant. Procedul de cracare catalitică a câștigat un loc important în această direcție.

Combustibili lichizi sintetici. Consumul mare de combustibili lichizi a determinat o serie de încercări de obținere a acestora pe cale sintetică din cărbuni fosili sau produșii acestora, prin acțiunea hidrogenului în anumite condiții de temperatură și presiune și în prezență de catalizatori. În linii mari, există două procedee bine distincte: Procedul Bergius, de hidrogenare directă a ligniților, în două faze, una lichidă și alta gazoasă la 450° și 200 atm. În prima fază se hidrogenează un amestec de cărbune fin dispersat în ulei greu în prezență de hidroxid stanos drept catalizator. Hidrocarburile lichide obținute se supun distilării; produșii volatili se întrebuințează direct;

un ulei greu este supus primei etape de hidrogenare, iar uleiul mediu obținut este hidrogenat în faza gazoasă, întrebuințându-se drept catalizator sulfură de molibden pe suport de oxid de aluminiu.

Al doilea procedeu, Fischer-Tropsch, pornește de la oxid de carbon și hidrogen (în raport de $1 \text{ CO} : 2\text{H}_2$) pe care le sintetizează la 280° , presiune normală sau ceva mai ridicată, și în prezență de catalizatori de fier sau cobalt, activați. Operația se conduce în două etape: se separă produsele obținute în prima etapă, la presiune normală, iar amestecul gazos rămas e trecut la o presiune de 10 atm. Randamentul în benzine poate fi obținut prin cracarea produselor parafinice și olefinice rezultate.

Procedeu Bergius este aplicat pentru produși bogați, cărbuni bituminoși, ligniți negri, uleiuri grele de petrol, pe când procedeu Fischer-Tropsch utilizează combustibili săraci, ligniți verzi, ce nu pot fi utilizați în primul procedeu.

Alcoolilor etilici și metilici preconizați a fi întrebuințați în trecut drept combustibili, în special în amestec cu benzina, li se dă din ce în ce mai mult o utilizare în industria organică de sinteză.

Combustibilii gazoși. Combustibilii gazoși sînt preferați la încălzire în laboratoare, în industrie și în locuințe, deoarece constituie un mijloc comod de ardere. Principalii combustibili gazoși sînt: gazul metan, gazele de sondă (gaze naturale), gazul de iluminat, gazul de generator (de aer), gazul de apă și gazul mixt.

Gazul metan se găsește în scoarța pămîntului sub presiune, iar captarea lui se face cu ajutorul sondelor. Se mai degajă din cărbune în mine — cunoscut sub numele de „grisou” și sub denumirea de „gaz de baltă”, rezultă din putrezirea în bălți a resturilor animale și vegetale. Este un bun combustibil, avînd o putere calorifică mare, ardere fără cenușă și fum, fără produși toxici, alimentare ușoară și regulată. Sînt însă zăcămintele puține de gaz metan, de aceea necesită un transport la distanță, prin conducte. Întrebuințarea care i se dă din ce în ce mai mult la noi în țară, unde se găsesc însemnate zăcămintele de gaz metan, este aceea de materie primă în industria chimică și nu drept combustibil.

Gazele de sondă sînt legate direct de zăcămintele de petrol și conține în afara metanului și alte hidrocarburi. Ele se întrebuințează după dezbenzinare, drept combustibil.

Gazul de iluminat se obține prin distilarea uscată a huilei, compoziția sa variînd după natura acesteia. O huilă bună este bogată în substanțe volatile, săracă în cenușă și sulf. Din 100 kg huilă de gaz, se obțin 16—19 kg gaz, 65—68 kg coals, 5 kg gudron și 8 kg apă amoniacală.

Compoziția unui gaz de iluminat este: H_2 45—53%; CH_4 25—35%; CO 8—14%; CO_2 1—2%; N_2 3—4%. Conține încă mici cantități de hidrocarburi nesaturate, 3—4%, cum ar fi etilena și mici cantități de benzen și homologi, datorită cărora are putere de iluminare directă.

Ca produse secundare importante a gazului de iluminat ar fi sulfatul de amoniu, folosit ca îngrășămint artificial azotat și care se obține din apele de spălare ale gazului, precum și gudronul, care servește la extragerea a o serie de substanțe: benzen, toluen, xilen, antracen, naftalină, fenoli, piridină etc.

În afara huilei se distilă uscat și lemnul, în retorte încălzite cu însuși gazul rezultat, care este mai sărac decât cel obținut la distilarea huilei (56% CO₂; 34% CO; 8% CH₄; 2% C₂H₄). Ca produși de distilare se obțin: cărbunile de lemn, gudron și un lichid apos denumit oțet de lemn sau acid piro-lignos, din care se scot produși, ca: alcooolul metilic, acetona și acidul acetic.

Gazul de cocserie are de asemenea importanță, avînd compoziția apropiată de cea a gazului de iluminat (55% H₂, 25% CH₄, 2% hidrocarburi grele, 4—6% CO, 2% CO₂, 10—12% N₂). Gazul de cocserie are o putere calorifică mai mică decât cea a gazului de iluminat (și anume 4 000—5 000 cal/m³), deoarece conține mai puține hidrocarburi, căci la temperaturile ridicate din cocserii și la un timp de încălzire mai îndelungat, crește conținutul în hidrogen, în dauna hidrocarburilor. Din gazul de cocserie se separă produși importanți în industria chimică, ca: hidrogen, metan, etilenă etc.

Gazul de aer sau de generator se obține la arderea incompletă a cărbunilor în „generatoare“, cuptoare înalte în care are loc reacția:

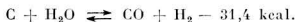


Compoziția sa este: 25% CO, 70% N₂, 4% CO₂, 0,6% H₂, 0,2% CH₄, în cazul cînd materia primă este cocsul. Dacă materia primă este huila, are un conținut mai mare în hidrogen și metan. Cantitatea mare de azot face să-i scadă puterea calorifică, aceasta fiind de 800—1 100 kcal/m³.

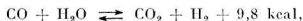
Gazul de aer se întrebuițează ca gaz combustibil, în industrie, la fabricarea gazului de iluminat, în fabricile de ceramică, sticlă, în oțelării, ca gaz de sinteză la fabricarea amoniacului etc.

Gazele cupatoarelor înalte au o compoziție asemănătoare gazului de generator, și anume: 24% CO, 64% N₂, 12% CO₂, avînd aceleași întrebuițări. Puterea calorifică este de 750 kcal/m³.

Gazul de apă se obține trecînd vapori de apă peste cocs sau antracit la circa 1 000°. Are loc reacția:



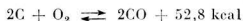
Oxidul de carbon poate reacționa cu vaporii de apă, la temperaturi mai scăzute după reacția:



încît în prezența unui exces de apă, la temperaturi nu prea înalte, e posibilă și reacția:



După cum se vede, prima și ultima reacție sînt endoterme, ceea ce necesită cuplarea procesului cu reacțiile exoterme:



Operația se execută în cuptoare asemănătoare generatoarelor de la fabricarea gazului de aer. Când cărbunii se răcesc, se întrerupe introducerea vaporilor de apă în cuptor și se trece un curent de aer pentru reîncălzirea lor, cum rezultă din reacțiile exoterme de mai sus. După viteza gazului insuflat și grosimea stratului de coals, arderea poate avea loc pînă la oxid de carbon sau pînă la bioxid de carbon, preferîndu-se a doua alternativă, deoarece are loc o degajare mai mare de căldură. Bioxidul de carbon este lăsat să se degaje.

Procedeul de lucru alternativ, de introducere intermitentă a vaporilor de apă și a aerului, are printre alte dezavantaje și deteriorarea instalației.

Inconvenientul s-a înlăturat printr-un mod de lucru continuu, care duce la obținerea gazului mixt.

Compoziția gazului de apă este: 50% H_2 , 40% CO , 5% CO_2 , 4,5% N_2 , ceva CH_4 . Puterea sa mică calorifică 2 000 kcal/m³ poate fi mărită prin adaosuri de hidrocarburi volatile.

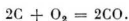
Gazul de apă este întrebuințat drept combustibil, cînd este nevoie de o flacără foarte caldă și la obținerea gazelor de sinteză (fabricarea amoniacului, benzinei sintetice, alcoolului metilic) și ca adaos la gazul de iluminat.

Gazul mixt este un amestec de gaz de aer și de gaz de apă, obținut în generatoare, prin metoda de lucru continuă, trecînd în același timp peste coalsul încălzit, aer și vaporii de apă. Raportul dintre vaporii și aer este astfel ales încît cantitatea de căldură necesară reacției de formare endotermă a gazului de apă să fie compensată de căldura degajată din reacția exotermă de formare a gazului de aer.

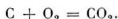
Compoziția gazului mixt este: 50% N_2 , 30% CO , 15% H_2 , 5% CO_2 , iar puterea calorifică de 1 300 kcal/m³.

Proprietățile chimice ale carbonului. Carbonul are în general o reactivitate mică (mai ales carbonul din diamant și grafit), totuși se combină cu multe elemente la temperatură mai ridicată.

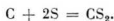
Astfel carbonul arde și se combină cu oxigenul din aer. Dacă această ardere se face în prezență de aer puțin, se obține oxid de carbon (CO):



Reacția cu oxigenul decurge cu viteză foarte mică la temperatura obișnuită; cu cît cărbunele e mai fin divizat, cu atît reacția cu oxigenul are loc la temperaturi mai joase. În prezență de aer mult se formează bioxid de carbon (CO_2):



Carbonul reacționează cu sulful pentru a da sulfură de carbon (CS_2) la temperaturi mai ridicate:



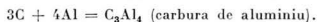
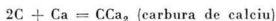
Reacția între hidrogen și carbon pentru a da C_2H_2 are loc numai la temperatura arcului voltaic.

Cu hidrogenul, în prezență de catalizator (nichel) formează metan (CH_4):



Dintre halogeni, reacționează doar cu fluorul, la temperatura obișnuită, dînd CF_4 .

Carbonul se combină cu metalele pentru a da carburi la temperaturi foarte ridicate:



Tot la temperaturi ridicate reacționează cu borul, siliciul etc.

COMBINAȚIILE CARBONULUI

Carbonul formează nenumărate combinații cu hidrogenul, oxigenul, halogenii, sulful, azotul etc. În cele ce urmează se exclud combinațiile organice, tratîndu-se combinațiile simple ale carbonului cu elementele de mai sus.

Combinațiile oxigenate. Carbonul formează prin combinare directă cu oxigenul doi oxizi CO_2 bioxidul de carbon și CO oxidul de carbon, după cum arderea a avut loc complet sau incomplet. Mai există în afara acestor oxizi și un oxid mai sărac în oxigen C_3O_2 suboxidul de carbon, care se obține pe cale indirectă. Cele trei combinații sînt gaze la temperatura obișnuită.

Bioxidul de carbon (anhidrida carbonică) CO_2 ; $\text{O} = \text{C} = \text{O}$. Bioxidul de carbon se găsește în aer în proporție de 0,03%, fiind un produs al arderilor lente din organisme, de unde se elimină prin respirație. Se mai găsește și în multe izvoare minerale, iar bioxid de carbon, ca atare, iese din pămînt, în special în regiunile vulcanice. În cantități foarte mari se găsește în stare combinată, sub formă de carbonați, mai ales carbonat de calciu sau magneziu, sau în amestecul acestora ca dolomit. Pînă la o concentrație de 3% în aer, bioxidul de carbon nu este vătămător sănătății. Într-o concentrație mai mare poate provoca tulburări grave (de exemplu, în camere neaerisite sau săli de spectacole aglomerate).

Preparare. Bioxidul de carbon se prepară în tehnică prin arderea cărbunelui în aer, la temperatura de 1000° :



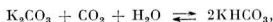
și a diferitelor substanțe organice, sau prin încălzirea pietrei de var.

Calcinarea se face în cuptoare înalte sau continue, la temperatura de $900 - 1000^\circ$:



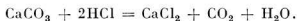
Procesul este reversibil, carbonații sînt cu atît mai stabili cu cît metalul este mai electropozitiv sau hidroxidul mai bazic.

Prin procedeele arătate rezultă un bioxid de carbon impur, amestecat cu azot. Pentru purificare se trece amestecul de gaze printr-un turn umplut cu cocs și în care curge, în sens invers, o soluție de carbonat de potasiu. Are loc formarea bicarbonatului de potasiu:

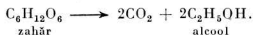


din soluția căruia, prin încălzire, se degajă bioxid de carbon, iar carbonatul de potasiu se recirculă.

În laborator se prepară din carbonat de calciu CaCO_3 (piatră de var, marmură, cretă) și acid clorhidric în aparatul Kipp:



Bioxidul de carbon, folosit în alimentație (sifoane etc.) se fabrică prin fermentarea materiilor care conțin zaharuri (fructe, cereale, cartofi etc.) cu ajutorul unor fermenți ce se găsesc în malț (orz încolțit). Se petrece următoarea reacție:



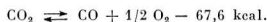
Această fermentație se numește „fermentație alcoolică”. Bioxidul de carbon rezultat din această fermentație este colectat și apoi, prin pompare, este îndesat în cilindri de oțel. În unele țări se captează bioxidul de carbon care iese din pământ (și la noi).

Proprietăți fizice. Este un gaz incolor, mai greu decât aerul (densitatea în raport cu aerul este de 1,529). La 0° și 1 at 1 l CO_2 cântărește 1,9768 g). Din această cauză, acolo unde se degajă se îngrămădește în imediata apropiere a solului.

Bioxidul de carbon este destul de solubil în apă: la 0° 1,71 l, la 20° 0,88 l și la 60° 0,36 l (într-un litru de apă și la presiunea normală). Se lichefiază ușor la 0° și presiunea de 34,3 at, iar la 20° sub o presiune de 56,5 at. Lichidul incolor, mobil, de densitate 0,766, prin răcire în vas închis se solidifică într-o masă care, sub o presiune de 5 at, se topește la $-56^\circ,7$. Bioxidul de carbon lichid se încarcă în tuburi de oțel, fiind dat în consum. Lăsând să iasă din cilindru repede, sub formă lichidă, o parte din bioxidul de carbon se evaporă și provoacă o asemenea răcire încât restul se solidifică, obținându-se zăpada de anhidridă carbonică. Această detentă a bioxidului de carbon lichid, la presiune normală, nu duce la un randament prea bun în CO_2 solid. Lucrându-se la o presiune puțin mai mare decât presiunea corespunzătoare punctului de topire, se obține o zăpadă de CO_2 îmbibată cu lichid, care pusă vidului dezvoltă un gaz ce răcește puternic lichidul și îl transformă într-un bloc de gheață (zăpada uscată). Datorită căldurii mari de sublimare a bioxidului de carbon solid, amestecat cu eter, alcool, acetona, constituie un amestec răcitor care merge pînă la temperatura de -80° . În toate stările de agregare bioxidul de carbon se prezintă sub formă de molecule simple, neasociate. Cristalizează într-o rețea moleculară, în care atomii de carbon ocupă punctele unei rețele cubice, cu fețe centrate, lungimea laturii fiind de 5,65 Å. Molecula are o structură lineară, așa cum rezultă din determinările făcute cu ajutorul diferitelor metode fizice (raze X, difracție de electroni, moment de dipol, căldură specifică, spectre infraroșu și Ramann). Structura moleculei, formulată electronic, este:



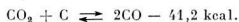
Proprietăți chimice. Bioxidul de carbon este o combinație stabilă și numai la temperaturi ridicate se descompune după reacția:



Gradul de disociere este funcție de temperatură, reacția fiind reversibilă (0,032% la 1 205°, 21,0% la 2 367° și 51,7% la 2 606°).

Bioxidul de carbon nu arde, nu întreține arderea și nici respirația. Este redus la temperaturi ridicate, de reducătorii puternici, ca: hidrogen, cărbune, fosfor, magneziu, sodiu și potasiu, la oxid de carbon.

Reacția de reducere cu cărbune duce la echilibrul:



Reacția avînd loc cu o mărire de volum și fiind endotermă, la o creștere de temperatură și o micșorare de presiune, echilibrul se deplasează spre dreapta și invers, cînd temperatura scade și crește presiunea.

Se dau mai jos cîteva valori, în procente de volume, pentru cele două gaze, la presiunea normală și diferite temperaturi:

t°	450°	600°	750°	900°	1000°
CO ₂ %	98	77	24,7	2,8	0,7%
CO %	2	23	75,3	97,2	99,3%

Le temperaturi mai scăzute, echilibrul se stabilește numai în prezență de catalizatori.

Acest echilibru este important în procesele tehnice în care oxizii metalici sînt reduși cu cărbune în exces. La temperaturi joase se obține în special bioxid de carbon, iar la temperaturi ridicate oxid de carbon.

Din biochimia carbonului. Se știe că omul și animalele, prin respirație, introduc oxigen în organismul lor și elimină bioxid de carbon, ca rezultat al oxidării lente a substanțelor organice din corp. Dimpotrivă, plantele asimilează (în timpul zilei) bioxidul de carbon, rețin numai carbonul și elimină oxigenul. Plantele transformă carbonul reținut cu ajutorul luminii solare și sub acțiunea catalitică a clorofilei (colorantul verde din frunze) în aldehydă formică, iar aceasta e transformată într-o serie de substanțe organice și mai ales zaharuri:



Substanțele organice din plante sînt introduse în organismul animal sub formă de alimente și sînt oxidate pînă la CO₂ și H₂O (energia calorică degajată în această reacție servește pentru menținerea corpului la o temperatură constantă):



Schematic am putea reprezenta circulația carbonului în felul următor:



Dacă considerăm toate procesele ce au loc în circuitul carbonului în natură, ne putem folosi de următoarea schemă (fig. 142):

O mare cantitate de bioxid de carbon din atmosferă e asimilat de regnul vegetal (1), unde se transformă în compuși organici. O parte din plante for-

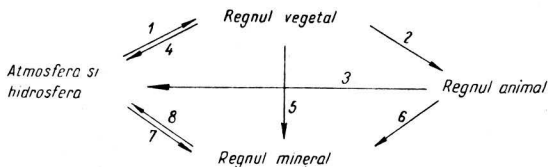


Fig. 142. Ciclul carbonului în natură.

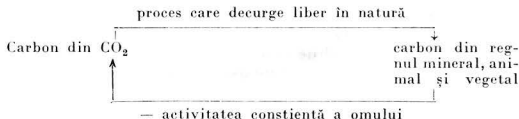
mează hrana animalelor erbivore (2) care, la rândul lor, constituie hrana pentru animalele carnivore (omul este în același timp erbivor și carnivor). Substanțele organice introduse în corpul animal sînt folosite pentru formarea și reînnoirea țesuturilor și pentru menținerea căldurii corpului prin oxidarea lor în CO_2 și H_2O . Bioxidul de carbon este redat atmosferei (3). O parte din substanțele nefolosite de organism sînt eliminate sub formă de excremente și urină, și în urma unor transformări complexe trec în regnul mineral (6), sau în urma unor procese fermentative, în care se formează CO_2 , carbonul poate trece în atmosferă (3). În regnul mineral carbonul mai poate să apară prin carbonizarea plantelor și animalelor (5 și 6). Bioxidul de carbon din atmosferă se poate combina cu diferite roci — de exemplu, formarea carbonaților — și să fie legat de regnul mineral (7). În multe împrejurări (erupții vulcanice, acțiunea urmelor de acizi, de exemplu a acidului azotic ce se formează în timpul furtunilor asupra carbonaților etc.) bioxidul de carbon e cedat de minerale atmosferei (8).

În timpul nopții, cînd asimilația clorofiliană nu este posibilă, plantele elimină bioxid de carbon (4).

În aceste procese de transformări, o parte din bioxidul de carbon din atmosferă se pierde, în sensul că nu este redat în întregime atmosferei în urma transformărilor și rezultatul este că în fiecare an cantitatea de CO_2 din atmosferă scade, fiind legat din ce în ce mai mult de regnul mineral.

Omul poate să influențeze prin activitatea lui conștientă procesele ce au loc în circuitul carbonului. Astfel, prin tăierea pădurilor și înlocuirea lor cu plante de cultură au influențat asimilarea CO_2 de către plante și animale (1 și 2). Folosirea deșeurilor vegetale și animale drept combustibil mărește cantitatea de CO_2 din aer (3 și 4). Prin prelucrarea unor carbonați (de exemplu,

fabricarea oxidului de calciu din carbonat) se pune în libertate CO_2 (8). Afară de aceste câteva exemple există alte metode, multe și variate, prin care omul poate influența circuitul carbonului în folosul lui și astfel poate menține constantă cantitatea de CO_2 din atmosferă, după cum se vede schematic în reacția reversibilă:

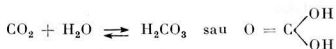


Bioxidul de carbon nu este vătămător în concentrație mică, însă nu întretine respirația. Inspirat în cantități mari produce moartea prin asfixie. Datorită proceselor de ardere din celule, bioxidul de carbon se găsește în permanență în sânge (în cel venos), fiind eliminat prin respirație. Atunci când presiunea parțială în aerul inspirat este prea mare, este împiedicată eliminarea normală a bioxidului de carbon din sânge (conform legii acțiunii maselor). În acest caz are loc o iuțire a respirației (la 3—4% CO_2), apoi dureri de cap, pierderea cunoștinței, palpitații (la 4—8% CO_2) și moartea (la 10% CO_2). Singurul tratament este respirația artificială cu aer curat sau cu oxigen.

Întrebuințări. Servește la fabricarea băuturilor efervescente (ape minerale, vinuri spumoase etc.), în industria zahărului, a berii, pentru aparatele care servesc la transvazarea lichidelor inflamabile, la aparatele de stins incendiile, în industria sodei.

Bioxidul de carbon solid se întrebuințează la prepararea înghețatelor, la conservarea cărnii, peștelui, legumelor etc. În industria chimică este folosit la uscarea solventilor, la deparafinarea uleiurilor, la concentrarea vinurilor și a sucurilor de fructe, pentru prepararea amestecurilor răcitoare.

Acidul carbonic. Acidul carbonic se obține prin dizolvarea bioxidului de carbon în apă:

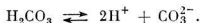


Reacționează cu apa, doar o cantitate mică de 0,1%.

Nu se cunoaște în stare pură, fiindcă se descompune ușor în CO_2 și H_2O , potrivit reacției reversibile de mai sus. Se cunosc numai sărurile lui.

Acidul nu poate fi izolat, căci la concentrarea soluției se descompune. De asemenea nu se obține acidul nici la descompunerea sărurilor sale cu acizii, deoarece trece imediat în bioxid de carbon.

Proprietăți chimice. Acidul carbonic este un acid bivalent foarte slab, prin disociere pune în libertate doi ioni de H^+ :



Constantele de disociere au valorile $K_1 = 3,15 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 5,2 \times 10^{-11}$. Acest fapt este surprinzător, deoarece ar trebui să fie un acid mai tare decât

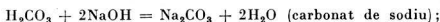
acidul formic ($K = 2 \times 10^{-4}$). În realitate, acidul carbonic are o tărie medie, dar numai 0,1% din bioxidul de carbon dizolvat dă acid restul rămânând dizolvat fizic. Din cauza aceasta reacția totală a soluției este slab acidă, iar drept constantă de disociere se ia constanta de disociere aparentă. În relația legii acțiunii maselor nu avem la numitor concentrația reală a acidului carbonic, ci suma concentrațiilor bioxidului de carbon și a acidului carbonic:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_2]} = 3,15 \times 10^{-7}.$$

Acidul carbonic deși este un acid slab, totuși decolorează o soluție alcalină roșie, cu fenolftaleină.

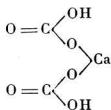
Prin studii făcute cu ajutorul razelor X s-a stabilit că ionul CO_3^{2-} are o structură plană și simetrică analogă cu ionul azotat NO_3^- , cu care este izoelectronic.

El se combină cu bazele și cu oxizii metalici, pentru a da săruri care se numesc carbonați. De exemplu:



Acidul carbonic poate forma săruri acide și neutre, după cum se înlocuiește numai unul sau amândoi atomii de hidrogen cu metal.

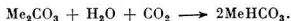
Cu metalele monovalente, de exemplu, cu sodiu, formează carbonatul acid de sodiu sau bicarbonatul de sodiu: $NaHCO_3$ și carbonatul neutru de sodiu sau soda Na_2CO_3 . Cu metalele bivalente, pentru obținerea carbonaților acizi sînt necesare două molecule de H_2CO_3 , de exemplu:



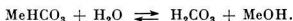
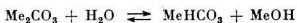
sau $Ca(HCO_3)_2$ carbonat acid de calciu.

Carbonații neutri sînt în general insolubili în apă, afară de carbonații de sodiu, de potasiu, de amoniu și carbonatul talos.

Carbonații greu solubili se dizolvă însă în soluții care conțin bioxid de carbon, dînd bicarbonați solubili:



Carbonații acizi și neutri solubili hidrolizează parțial, după reacțiile:



Prin adăugarea unui acid tare, care pune la dispoziție ioni de H^+ , ionii de hidroxil OH^- dispar cu formare de apă și echilibrul de hidroliză se deplasează spre dreapta. Se formează, mai întâi, ioni de HCO_3^- , care apoi trec în H_2CO_3 nedisociat. Imediat ce concentrația acidului carbonic nedisociat depășește o anumită limită, el se descompune în bioxid de carbon și apă. Acesta este motivul pentru care acizii descompun carbonații.

Carbonații acizi se dizolvă în apă și prin încălzire se transformă în carbonați neutri, cu pierderea unei molecule de apă și degajare de bioxid de carbon:



Aproape toți carbonații neutri se descompun la temperatură ridicată în bioxid de carbon și oxidul metalic respectiv. Astfel, piatra de var (carbonatul de calciu) se descompune cu formare de var nestins (oxid de calciu):

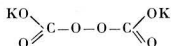


Carbonații alcalini pot fi topiți fără descompunere (813° , $894^\circ C$).

Acidul peroxycarbonic și peroxycarbonați. Dintr-o soluție concentrată de carbonat de potasiu, răcită la $-10^\circ C$ — $15^\circ C$, se separă la anod, prin electroliză, o substanță albastră de compoziție $K_2C_2O_6$. În același fel se poate obține și sarea de rubidiu $Rb_2C_2O_6$.

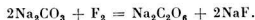
Sărurile de sodiu și amoniu nu se pot obține în mod identic pentru că la temperaturile joase, necesare formării peroxycarbonaților, carbonații de sodiu sau amoniu sînt prea puțin solubili în apă.

Formula peroxycarbonaților ar putea fi reprezentată astfel:



ținînd seama de metoda de preparare și de structura peroxisulfatilor.

Peroxycarbonatul de sodiu a fost preparat prin acțiunea fluorului asupra soluțiilor de carbonați la temperaturi de $-13^\circ C$ pînă la -16° :



În același fel se pot prepara și peroxycarbonații de potasiu și rubidiu.

Peroxycarbonatul de potasiu, care este solubil în apa răcită cu gheață, hidrolizează după un timp:

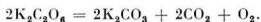


Hidroliza este accentuată în soluție alcalină chiar la temperatură joasă, avînd loc și descompunerea apei oxigenate formate.

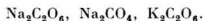
Peroxycarbonații au un caracter oxidant; separă iodul dintr-o soluție de iodură de potasiu, decolorează indigoul, oxidează sulfura de plumb la sulfat etc.

Ei pot funcționa și ca reducători: reduc bioxidul de mangan, bioxidul de plumb, oxidul de argint, pe care îi transformă în carbonați.

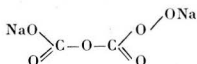
Percarbonatul de potasiu încălzit slab se descompune după reacția:



Peroxicarbonații de sodiu și de potasiu au mai fost obținuți și prin acțiunea bioxidului de carbon asupra unei soluții răcite de peroxid de sodiu sau de potasiu, în alcool absolut. Combinațiile obținute au formulele:



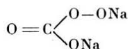
Peroxicarbonatul de sodiu $Na_2C_2O_6$, spre deosebire de peroxicarbonatul de potasiu electrolitic, pune în libertate numai jumătate din cantitatea de iod teoretică, dintr-o soluție de iodură de potasiu, jumătate din oxigenul activ al moleculei degajându-se ca gaz. Acest izomer al peroxicarbonatului de potasiu ar avea deci formula:



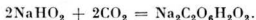
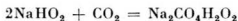
Formula combinației Na_2CO_4 , dedusă din reacția între peroxidul de sodiu și fosgen:



ar fi următoarea:



Tratînd cu bioxid de carbon hidroperoxidul de sodiu, se obțin peroxicarbonați, care au apă oxigenată de cristalizare:

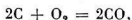


Prin tratarea carbonatului de sodiu cu apă oxigenată în mediu de alcool, precipită perhidratul $Na_2CO_3 \cdot H_2O_2$ 1/2 H_2O .

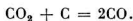
Constituția substanței s-a stabilit din comportarea acesteia față de eter și față de o soluție de iodură de potasiu. S-a reușit să se extragă apa oxigenată în eter, iar separarea iodului s-a făcut extrem de încet. Combinațiile acestea avînd proprietăți asemănătoare peroxicarbonaților au deci și întrebunări asemănătoare și fiind mai stabile, mai ales prin adăugare desilicat alcalin sau de magneziu, au oarecare însemnătate din punct de vedere tehnic.

Oxidul de carbon, CO ; $C \equiv O$. Oxidul de carbon este singura combinație a carbonului cu carbon bivalent. A fost descoperit de Priestley, compoziția fiindu-i stabilită mai tîrziu de Dalton.

Oxidul de carbon se produce în cazurile când arderea carbonului se face într-o atmosferă săracă în oxigen (în sobe, cuptoare, mașini de călcat etc.):

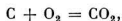


sau mai poate rezulta din bioxid de carbon și cărbune incandescent (în cuptoarele înalte la obținerea fontei):

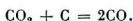


Oxidul de carbon tehnic conține totdeauna azot, hidrogen și bioxid de carbon, de care se separă trecând amestecul gazos, la presiune ridicată, printr-o soluție clorhidrică de clorură cuproasă, care îl reține, cedându-l apoi sub presiune redusă. Se mai poate separa transformându-l în bioxid de carbon care, după ce se purifică, se trece peste cocs înroșit, fiind astfel redus la oxid de carbon.

De fapt, când se trece un curent de aer sau de oxigen peste cărbune incandescent se obține un amestec de CO și CO₂ numit „gaz de generator“. În prima fază se formează CO₂, conform reacției:



iar în a doua fază, cărbunele incandescent reduce CO₂ la CO:



Se mai obține un amestec de oxid de carbon și hidrogen, când se trece un curent de vapori de apă peste cărbune incandescent (la 1 200°C):



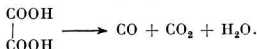
Sub 1 000°C se formează bioxid de carbon.

Acest amestec de gaze se numește „gaz de apă“.

Dacă peste cărbunele incandescent se trece concomitent un amestec de aer (sau oxigen) și vapori de apă, se formează „gazul sărac“ sau „gazul de amestec“.

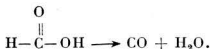
Toate aceste gaze au o mare însemnătate tehnică, fiind folosite drept combustibile. Valoarea lor combustibilă depinde de cantitatea de gaze combustibile pe care le conțin (CO și H; CO₂ și N₂ nu ard). Ele au fost descrise la combustibili.

Oxidul de carbon se poate prepara în laborator prin încălzirea acidului oxalic curat sau cu H₂SO₄ ca deshidratant:

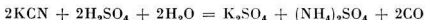


Separarea CO₂ de CO se face prin absorbția bioxidului de carbon în soluții de hidroxizi alcalini, sau prin lichefiere fracționată (când oxidul de carbon rămâne sub formă gazoasă, având un punct de lichefiere mult mai scăzut decît CO₂).

Oxidul de carbon cel mai curat se obține prin încălzirea acidului formic la 100°C, peste care se picură acid sulfuric concentrat:



Oxidul de carbon se poate prepara și prin descompunerea cu acid sulfuric a cianurilor simple sau complexe:



Urmele de CO_2 , SO_2 , HCN , care se formează, se rețin într-o soluție de hidroxid de sodiu.

Oxidul de carbon se poate obține și prin încălzirea carbonaților de calciu sau magneziu cu pulbere de zinc:

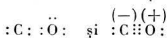


Proprietăți fizice. Oxidul de carbon este un gaz incolor, fără miros, aproape insolubil în apă și nu este adsorbit de cărbune.

Solubilitatea în apă este de 35 cm³ la 0°C într-un litru de apă și 23 cm³ la 20°C. În alcool, solubilitatea este de 204 cm³ într-un litru, la 0°C 760 mm. Este un gaz toxic, care nu întreține arderea, mai ușor decât aerul ($d = 0,967$; la 0° și 760 mm 1 l CO cântărește 1,25001 g). La presiune normală se lichefiază la -191,5 iar la -204° se solidifică.

Oxidul de carbon în stare cristalizată are o rețea moleculară cubică centrată. Distanța interatomică $\text{C} \longleftrightarrow \text{O}$ este de 1,06 Å la CO solid și 1,26 Å la gaz. Există și o formă hexagonală, temperatura de -211,6 determinînd transformarea formei cubice în cea hexagonală.

Structura oxidului de carbon este: $\text{C} = \text{O}$. Se pot da două structuri electronice:



Formularea este în concordanță cu tetravalența carbonului (o electrovalență și trei covalențe).

Înșușirile fizice ale oxidului de carbon sînt extrem de asemănătoare cu ale azotului, ceea ce se explică prin faptul că cele două substanțe au nu numai aceeași greutate moleculară, ci și același număr de electroni în moleculă (14); sînt molecule izoelectronice. Aranjarea electronilor în moleculă este identică:

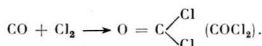


Proprietăți chimice. Oxidul de carbon are o reactivitate mică; la temperatura ordinară nu reacționează cu apa și oxigenul. El arde cu flacără albastră,

transformându-se în bioxid de carbon, cu mare degajare de căldură, ceea ce face să fie un combustibil prețios:



Oxidul de carbon reacționează cu clorul în prezența luminii și dă fosgen, un gaz toxic care a fost întrebuințat ca gaz de luptă:



Oxidul de carbon are o putere mare de reducere, datorită tendinței sale de a se combina cu oxigenul. Astfel reduce la cald diferiți oxizi metalici, ca: Fe_2O_3 , CuO , NiO etc. Combinațiile metalelor nobile sînt reduse chiar la temperatura obișnuită. Clorura paladoasă este redusă la paladiu metalic negru:



Separarea metalului are loc chiar la o concentrație foarte mică de CO , cînd se obține o colorare a soluției în brun-negru, reacția constituind o metodă sensibilă de recunoaștere a oxidului de carbon. Recunoașterea sa mai poate fi făcută și cu ajutorul unei soluții de azotat de argint, alcalinizată cu piridină și puțin hidroxid de sodiu, din care se separă argint metallic.

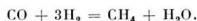
Oxidul de carbon se combină cu sulful, la temperatura ridicată dînd oxisulfură de carbon COS ($\ddot{\text{S}} : \text{C} : \ddot{\text{O}}$).

Prin combinarea la cald, sub presiune, cu metale fin divizate, formează „metal carbonili”, combinații lichide sau solide. Cu fierul formează $\text{Fe}(\text{CO})_5$, cu nichelul $\text{Ni}(\text{CO})_4$, cu metalele grupei a VI-a combinații de tipul $\text{Me}(\text{CO})_6$. Tetracarbonilul de nichel se întrebuințează la obținerea metalului pur, cel de fier la obținerea metalului sau a oxidului de carbon pur.

Oxidul de carbon este reținut de soluții clorhidrice sau amoniacale de clorură cuproasă, dînd un complex de tipul: $[\text{CuCl}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Soluțiile cuproase capătă astfel o întrebuințare în analiza gazelor ca și la fabricarea amoniacului sintetic pentru îndepărtarea urmelor de CO din amestecul de $\text{N}_2 + \text{H}_2$.

De o deosebită importanță tehnică este posibilitatea diferită de reacție a oxidului de carbon cu hidrogenul, după condițiile de lucru (temperatură, presiune, catalizator, modul de activare al catalizatorilor).

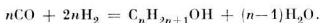
Trecînd la 270°C peste nichel fin divizat un amestec de CO și H_2 se obține metan:



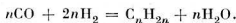
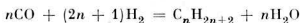
La 350°C și 250 atm , în prezența catalizatorului de oxid de zinc și crom activat cu oxid de mangan, se obține alcool metilic:



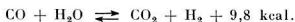
Prin adaos de alcool la prepararea catalizatorului, în condițiile reacției de mai sus, se obțin în cantități apreciable și alcooli superiori:



La temperatura de 180—300°C și presiune normală, întrebuițind drept catalizator nichel, fier sau cobalt, activați cu substanțe bazice, se formează hidrocarburi alifactice saturate și nesaturate:

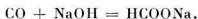


Oxidul de carbon reacționează cu vaporii de apă la 450°C, în prezență de catalizatori (oxid de fier):

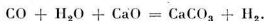


Reacția așa-zisă de convertire este folosită la obținerea hidrogenului din gazul de apă. Bioxidul de carbon este absorbit de apă prin trecerea amestecului în apă sub presiune, iar urmele de oxid de carbon se rețin de o soluție amoniacală de clorură cuproasă.

Cu hidroxizii alcalini, oxidul de carbon reacționează la 200°C și 15 atm, dînd formați:



Un amestec de oxid de carbon și vapori de apă, trecut peste oxid de calciu, la temperaturi superioare de 400°C, duce la formarea carbonatului de calciu, cu degajare de hidrogen:



La 250°C, oxidul dă cu carbura de calciu, carbon grafitic:



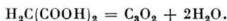
Oxidul de carbon este foarte toxic: 1 l CO în 79 l aer provoacă moartea unui om într-o jumătate de oră. Toxicitatea sa provine din faptul că se combină foarte ușor cu hemoglobina din sînge (care are o afinitate de 200 ori mai mare pentru acesta decît pentru oxigen), dînd carboxihemoglobina. Hemoglobina astfel blocată nu mai poate să se combine cu oxigenul pentru a da oxihemoglobină, combinație pe care se bazează funcția vitală a circulației sîngelui. Viețuitoarele care nu au hemoglobină nu suferă într-o atmosferă de oxid de carbon care conține și oxigen. Intoxicarea depinde de concentrația oxidului de carbon în aer, accentuîndu-se cu sărăcirea aerului în oxigen. Ca tratament se recomandă inspirarea de aer curat fără CO, sau mai bine

oxigen pur. Există o serie de cazuri de intoxicații: soabe defectuoase, gazul de iluminat, gaze de la explozii sau gaze de deflagrație a explozibililor în spații închise etc.

Spre deosebire de alte gaze, oxidul de carbon nu este reținut de cărbunii activi din măștile protectoare. Pentru absorbția sa se folosește ca masă de contact următorul amestec, denumit Hopcalit: 60% MnO_2 , 40% CuO sau 50% $\text{MnO}_2 + 30\% \text{CuO} + 15\% \text{oxid de cobalt} + 5\% \text{oxid de argint}$. Cu ajutorul acestui amestec, oxidul de carbon este oxidat la bioxid de carbon. Degajarea mare de căldură care însoțește reacția se înregistrează automat, reacția putând servi la determinarea cantitativă a oxidului de carbon.

Oxidul de carbon se întrebuințează pentru fabricarea benzinei sintetice, a alcoolului metilic, a acidului formic și a altor substanțe organice și anorganice. De asemenea servește drept combustibil.

Suboxidul de carbon, (C_3O_2). Suboxidul de carbon se obține prin tratarea esterului dietilmalonic sau a acidului malonic, cu anhidridă fosforică la 300°C și 12 mm presiune:



Gazul care rezultă se lichefiază și se purifică prin distilare fracționată.

Este un gaz incolor, cu miros înțepător, toxic. Suboxidul lichid fierbe la $+6^\circ\text{C}$; răcit cu aer lichid se solidifică într-o masă care se topește la -111°C , 3.

La încălzirea suboxidului gazos se produc două reacții: una de polimerizare și alta de descompunere. O dată începută polimerizarea la cald, ea se continuă și la temperatură ambiantă, fiind catalizată de forma polimeră. Descompunerea are loc la 200°C , după reacția:



iar în faza gazoasă apare o colorație roșie-carmin; pe pereții vasului se depune grafit fin divizat, colorat în purpuriu.

Dizolvat în apă rece, suboxidul de carbon dă acid malonic. Cu amoniacul dă malonamida $\text{H}_2\text{O}(\text{CONH}_2)_2$, iar cu acidul clorhidric gazos uscat, clorura de malonil $\text{H}_2\text{C}(\text{COCl})_2$.

Greutatea moleculară găsită din determinările densității de vapori, corespunde formulei: $\text{C}_3\text{O}_2 \cdot \text{O} = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{O}$.

În urma determinărilor de difracție de electroni și de spectre Ramann s-a stabilit că molecula are o structură lineară, iar cum pentru distanțele interatomice $\text{C} \leftrightarrow \text{C}$ și $\text{C} \leftrightarrow \text{O}$ s-au găsit valori mai mici decât cele de dublă legătură obișnuită, s-a ajuns la concluzia că în molecula suboxidului decarbon există un fenomen de rezonanță.

Existența combinației C_5O_2 , obținută ca produs secundar la polimerizarea suboxidului de carbon din acid malonic, nu este absolut sigură.

COMBINAȚIILE HALOGENATE

Tetrafluorura de carbon. Dintre combinațiile halogenate ale carbonului, numai fluorul se combină direct cu carbonul, pentru a da tetrafluorura de carbon.

În stare pură a fost obținută ca produs anodic al electrolizei unei topituri de KHF_2 și BeF_2 .

Este un gaz care se dizolvă puțin în apă și este insolubil în solvenți organici obișnuiți. Răcit dă un lichid ce fierbe la -128°C , iar la $-183,6^\circ\text{C}$ se solidifică.

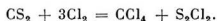
Tetrafluorura de carbon este stabilă chiar la temperatură ridicată, iar din punct de vedere chimic este inertă.

Nu reacționează cu metalele, fosforul, arsenul, sulful, seleniul, cu sodiul reacționând doar la 500°C .

Combinațiile C_2F_4 și C_2F_6 au fost obținute prin descompunerea vaporilor de tetrafluorură, în arc electric. Monofluorura de carbon CF a fost obținută prin încălzirea grafitului sau a carbonului microcristalin într-un curent de fluor, la $280-450^\circ\text{C}$ și 25 mm presiune. Monofluorura este insolubilă în solvenții obișnuiți și nu intră în reacție cu acizii sau cu bazele. Prin încălzire în vid se descompune într-un amestec de fluoruri de carbon. Are o rețea ionică.

Tetraclorura de carbon, CCl_4 . Este cea mai importantă halogenură a carbonului, având aplicabilitate în industrie. Se poate prepara prin clorurarea metanului (vezi derivații halogenați).

Industrial se fabrică din sulfură de carbon și clor în prezență de catalizatori (clorura de stibiu SbCl_3 sau clorura manganoasă MnCl_2 , stibiu fin pulverizat sau puțin iod):



Din produsul de reacție supus distilării trece mai întâi tetraclorura de carbon și rămâne clorura de sulf.

Dacă se ridică puțin temperatura (60°C), protoclorura de sulf clorurează o nouă cantitate de CS_2 :



Catalizatorii întrebuințați pot fi aceeași, sau clorura ferică. Purificarea tetraclorurii se face prin spălare cu o soluție de hidroxid de sodiu și apoi se rectifică prin distilare.

Tetraclorura de carbon este un lichid care se folosește ca solvent și, în această calitate, tinde să înlocuiască sulfura de carbon. Are marele avantaj față de aceasta că nu este inflamabilă și nici toxică.

Fierbe la $76,7^\circ\text{C}$, se solidifică la $-22,87^\circ\text{C}$, are un miros plăcut și acțiune narcotică.

Este o combinație stabilă la temperatura ambiantă, nefiind atacată de baze sau acizi, clor. Atacă unele metale: fier, aluminiu.

Se amestecă în orice proporție cu alcoolul și alte lichide organice, fiind nemiscibilă cu apa.

Tetraclorura de carbon are o serie de întrebuințări importante. Este folosită, ca solvent pentru grăsimi, la degresarea lînii, stofelor, oaselor. Este de asemenea un bun solvent pentru uleiuri, rășini, iar în procesul de vulcanizare la rece înlocuiește sulfura de carbon. Mai este folosită ca lichid de umplere la aparatele de stins incendii, mai ales în cazul hidrocarburilor care plutesc pe apă.

Tetrabromura de carbon, CBr_4 . Tetrabromura de carbon a fost obținută din tetraclorură de carbon și bromură de aluminiu, la temperatura de 100°C . Se prezintă sub formă de cristale monoclinice, care la 47°C trec în cristale cubice. Este puțin solubilă în apă, se topește la $93^\circ,7\text{C}$ și lichidul fierbe la $189^\circ,5$.

Încălzită se descompune în brom și C_2Br_4 , iar prin încălzire cu apa la 200° în tub închis, hidrolizează:



Tetraiodura de carbon, CI_4 . Tetraiodura de carbon se poate obține dintr-o soluție de iodură de aluminiu în sulfură de carbon și tetraclorură de carbon sau din iodură de calciu, bor sau litiu și tetraclorura de carbon, prin încălzire în tub închis la $75-80^\circ\text{C}$. Substanța solidă, de culoare rubinie, se topește la 171° . Încălzită la $90-100^\circ\text{C}$, în vid, sublimază. La temperaturi ridicate se descompune. Încălzită cu hidrogen la 100°C dă iodoform. Este solubilă în solvenți organici.

Combinăția CF_2Cl_2 (p.f. = -30°C), cunoscută sub numele de freon, se folosește în locul SO_2 , NH_3 , CH_3Cl , la mașinile frigorifere, deoarece este neutră, netoxică și neinflamabilă.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Se cunosc trei combinații ale carbonului cu sulful: sulfura de carbon obișnuită CS_2 , subsulfura de carbon C_3S_2 și monosulfura de carbon CS. O combinație în care intră și oxigenul este oxisulfura de carbon COS.

Cu seleniul se cunosc două combinații: CSe_2 și o sulfoseleniură CSeSe ; cu telurul una singură CSte .

Subsulfura de carbon, C_3S_2 , s-a obținut prin descompunerea sulfurii de carbon în arc electric, la care anodul era confecționat din stibiu (cu 7% C) sau zinc, iar catodul din grafit. Lichidul roșu refringent, lacrimogen, cu miros înțepător, rezultat prin distilarea în vid a produsului brut, suferă repede o polimerizare care-l trece într-un produs negru. Subsulfura de carbon lichidă se solidifică la $-0^\circ,5\text{C}$.

Subsulfura de carbon are aceeași structură ca și suboxidul de carbon, căci reacționează cu anilina, dînd tiomalonanilidă.

Monosulfura de carbon, CS, a fost obținută prin acțiunea descărcărilor electrice obscure la -185°C , asupra vaporilor de sulfură de carbon. Se obține

o substanță solidă, albă, care chiar la -180°C trece cu detonare într-un produs brun, polimerizându-se. Produsul brun este asemănător cu produsul format în sulfura de carbon, la lumina solară și sub acțiunea acidului sulfuric concentrat.

Constituția produsului alb nu este definitiv stabilită, după unii ar fi vorba de un amestec între sulfura de carbon și molecule de sulfură de carbon activate prin descărcări electrice.

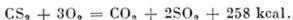
Sulfura de carbon CS_2 sau $\text{S} = \text{C} = \text{S}$ se prepară industrial prin trecerea vaporilor de sulf peste cărbune incandescent la $800-900^{\circ}\text{C}$:



De obicei se folosește cărbunele de lemn care reacționează mai ușor ca altă varietate de cărbune.

După condensare, sulfura de carbon se purifică prin distilare pe acetat de plumb sau prin agitare cu sulfat de mercur sau mercur.

Sulfura de carbon este un lichid incolor, volatil, toxic și foarte ușor inflamabil. Când se aprinde dă naștere la bioxid de carbon și bioxid de sulf:



Reacția fiind puternic exotermă, există pericolul de explozie.

Sulfura de carbon are un miros plăcut aromatic, care devine neplăcut prin ședere la lumină și în prezență de cantități mici de apă. Are densitatea 1,262 la 20°C , fierbe la $46^{\circ},2\text{C}$ și se solidifică la $-111^{\circ},6$.

Din determinările efectuate prin măsurarea densității de vapori, s-a găsit că moleculele de sulfură de carbon, atit gazoasă cât și lichidă, sînt neasociate, corespunzătoare formulei CS_2 .

Molecula are o structură liniară simetrică:



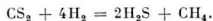
așa cum rezultă din determinările făcute prin diferite metode: spectrul Raman, raze X, difracție de electroni, moment de dipol, spectru în infraroșu.

Sulfura de carbon nu se dizolvă în apă, dar se amestecă în orice proporție cu alcoolul, eterul, benzenul, cloroformul, tetracolorura de carbon.

La 160°C apa o descompune după reacția:



Vaporii de sulfură de carbon, în amestec cu hidrogenul și trecuți peste catalizatori încălziți (MoS_2 sau Pt), duc la reacția:



Oxidantii o descompun; monoxidul de clor reacționează cu sulfura de carbon dînd fosgen și clorură de tionil:



Sulfura de carbon, inspirată sau în contact cu pielea, este toxică, acționând asupra sistemului nervos.

Reacționează cu sulfurile acide dând tiocarbonați $\text{Me}_2^1(\text{CS}_3)$, întocmai cum reacționează bioxidul de carbon cu hidroxidul de sodiu:



Tiocarbonatul de sodiu se prepară în stare pură, prin tratarea unei soluții alcoolice de sulfură acidă de sodiu cu sulfură de carbon și extragere cu eter.

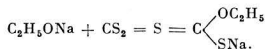
Sulfura de carbon, lăsată cîtva timp în contact cu hidroxidul de amoniu, duce la formarea unui lichid roșu, din care se separă cristale galbene de tiocarbonat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$.

Tiocarbonatul de potasiu este întrebuințat la combaterea filoxerei. Putearea sa insecticidă se datorește sulfurii de carbon care ia naștere prin descompunerea tiocarbonatului cu bioxidul de carbon atmosferic.

Tiocarbonații metalelor grele, obținuți din tiocarbonații alcalini și sărurile metalelor grele, sînt intens colorați: CuCS_3 brun-roșu, PbCS_3 roșu, Ag_2CS_3 galben.

Acidul tiocarbonic liber, H_2CS_3 , a fost obținut prin tratarea tiocarbonaților cu acid clorhidric și se prezintă sub forma unui lichid roșu, uleios.

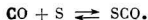
Sulfura de carbon, tratată cu alcoolații metalelor alcaline, duce la formarea de ester-săruri ale oxidului ditiocarbonic, numite xantogenați:



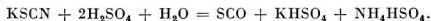
Combinăția cea mai importantă de acest tip este xantogenatul de celuloză (în care gruparea etil a xantogenatului de sodiu ar fi înlocuită cu restul celulozic). Pe formarea sa se bazează solubilizarea celulozei, ceea ce a făcut posibilă fabricarea mătăsii artificiale prin procedeul viscozei. În acest scop celuloza umezită cu hidroxid de sodiu se tratează cu sulfura de carbon. Se obține o masă viscoasă, care se presează în duze fine într-o baie de acid sulfuric diluat care descompune xantogenatul de celuloză, celuloza rămînînd sub formă de fire fine lucioase.

Sulfura de carbon se întrebuințează pentru fabricarea mătăsii artificiale prin metoda viscozei și ca dizolvant pentru: brom, iod, sulf, fosfor alb, grăsimi, cauciuc, gudroane și în agricultură ca insecticid.

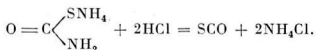
Oxisulfura de carbon SCO se obține trecînd oxid de carbon și vapori de sulf printr-un tub încălzit:



Se mai poate obține și din sulfocianuri și acid sulfuric:



În stare pură se obține din tiocarbonat de amoniu și acid clorhidric:

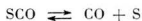


Oxisulfura de carbon este un gaz incolor, inodor, inflamabil, cu temperatura de lichefiere $-50^\circ,2$ și cea de solidificare $-132^\circ,8$.

Se dizolvă ușor în alcool, sulfură de carbon și toluen. În apă este foarte puțin solubilă, avînd loc o descompunere lentă după reacția:



Încălzită la temperaturi ridicate se descompune:



Determinările de raze X, difracția de electroni și studiul spectrului infraroșu au arătat că molecula de oxisulfură de carbon este lineară, asimetrică: $\text{S} = \text{C} = \text{O}$.

Seleniura de carbon, CSe_2 , a fost obținută prin tratarea hidrogenului seleniat cu tetraclorură de carbon, la 500° :



Este un lichid galben auriu, care fierbe la 124° și se solidifică la $-45^\circ,5$. Este insolubil în apă, dar se dizolvă în solvenții organici. La încălzire se polimerizează într-un produs negru.

Sulfoseleniura de carbon CSSe se obține fie prin tratarea seleniurei de fier cu sulfură de carbon la 650°C , fie prin descompunerea sulfurii de carbon în arc electric (catodul este din grafit, iar anodul din grafit care conține selen). Este un lichid uleios, galben, care fierbe la 84° și se solidifică la -85° . Vaporii săi irită mucoasele și sînt lacrimogeni.

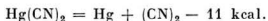
Sulfotelurura de carbon, CSTe , se obține prin descompunerea sulfurii de carbon în arc electric, anodul conținînd telur. Este un lichid roșu, care se solidifică la -54°C sub formă de cristale galben-roșietice. Se descompune la temperatura obișnuită, îndeosebi sub acțiunea luminii.

COMBINAȚIILE CIANICE

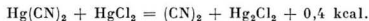
Sînt combinațiile care au în moleculă radicalul CN^- . Numele de cian (albastru închis) îi vine de la albastrul de Berlin, care a fost prima combinație cianică cunoscută. Radicalul CN^- este monovalent și se aseamănă în multe privințe cu ionul de halogen. Prin unirea a doi radicali de acest gen, se pierde sarcina negativă și se formează cianogenul.

Cianul, *cianogenul* sau *dicianul*. Cianul, cianogenul sau dicianul cum i se mai spune, a fost preparat în anul 1815 de Gay-Lussac prin încălzirea cianurei de argint.

Cianul se poate prepara și prin încălzirea cianurii de mercur la 400°C:



Cum reacția este endotermă, iar prin încălzire avansată are loc o polimerizare, se preferă încălzirea cianurii de mercur în prezență de clorură mercurică, putînd să se lucreze la temperaturi mai joase, deoarece reacția este exotermă:



Pe cale umedă, cianul se obține ușor din sulfat de cupru și cianură de potasiu, cînd se formează cianura cuprică instabilă, care trece în cianură cuproasă și cian:



Către sfîrșitul reacției, amestecul se încălzește slab.

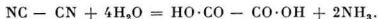
Cu ajutorul clorurii ferice se poate elibera cianul și din cianura cuproasă:



Deoarece cianul obținut pe această cale conține și urme de acid cianhidric, el se purifică prin trecerea sa peste vata umezită cu azotat de argint, care reține acidul cu formare de cianură de argint.

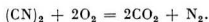
Cianul este un gaz incolor, toxic, cu miros de migdale amare, care se lichefiază la $-20^\circ,7\text{C}$ și se solidifică la $-34^\circ,4\text{C}$. Greutatea sa moleculară, dedusă din măsurarea densității de vapori, corespunde la formula $(\text{CN})_2$.

Se dizolvă în alcool și eter. Se dizolvă și în apă, în care la cald suferă o descompunere, cu formare de acid oxalic:



Dicianul este o combinație stabilă la temperaturi ridicate, deoarece este o combinație endotermă [$2\text{C} + \text{N}_2 = (\text{CN})_2 - 73 \text{ kcal.}$]. La 400°C se polimerizează într-o masă brună-neagră, insolubilă în apă și alcool, paracianul, care la 860°C și în absența aerului trece din nou în cian.

Cianul aprins în aer arde cu o flacără roz, înconjurată de una albastră:



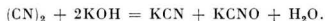
Colorația flăcării în roz se datorește arderii cianului la oxid de carbon:



Flacără albastruie provine din arderea oxidului de carbon la bioxid de carbon.

Flăcările de la arderea cianului sînt foarte calde, ajungînd pînă la temperatura de 4 500°C, deoarece la căldura de ardere a carbonului se adaugă și cantitatea de căldură la formarea sa (73 kcal.).

Cianul se comportă chimic întru totul asemănător cu halogenii. Într-o soluție de hidroxid de potasiu dă cianură alcalină și cianat alcalin, reacție analogă cu cea a clorului într-o soluție alcalină:



Acidul cianhidric—HCN. Acidul cianhidric se găsește liber în unele plante tropicale sau combinat ca glucosizi, cu diferite zaharuri. O astfel de glucosidă este și amigdalina, care se găsește în migdale amare, simburi de prune, pier-sici, cireși etc. și care sub acțiunea enzimei emulsina, care se găsește tot în fructe, este scindată în acid cianhidric, glucoză și benzaldehidă.

Se găsește în gazul de iluminat brut (0,1—0,3%).

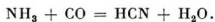
În laborator se prepară din cianură de sodiu (NaCN) și acid sulfuric, 20%, la 60°C și prinzind produsul într-un vas răcit cu gheață și sare:



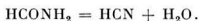
Se poate obține și direct din elemente, la temperaturi de 1800°C.

Industrial, acidul cianhidric se prepară prin două feluri:

1) Din amoniac și oxid de carbon la 500—700°C, în prezență de Al_2O_3 sau CeO_2 :

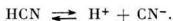


2) Din amoniac și oxid de carbon, în prezență de alcool metilic, la temperaturi înalte și presiuni ridicate. În prima fază, la 200°C, presiune 125 atm și în prezența alcoolului metilic, se formează formamidă HCONH_2 , care la 400°C, în prezență de catalizatori se descompune:



Acidul cianhidric este un lichid incolor, cu miros de migdale amare. Fierbe la 26°,5C și se solidifică la —15°C.

Se dizolvă în apă, alcool și eter. Acidul cianhidric este un acid foarte slab, având gradul de disociere mic. Se disociază potrivit reacției:



La 18°C constanta de disociere $K = 4,8 \times 10^{-10}$.

Acidul cianhidric este izoelectronic cu dicianul ($\text{NC} - \text{CN}$), dar fierbe cu mult mai sus (+26°,5C) ceea ce arată o asociație prin legături de hidrogen. Grupele asociate au o structură liniară și nu unghiulară ca la apă sau acid fluorhidric:



Această formă alungită determină o constantă dielectrică extrem de mare (96).

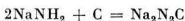
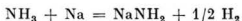
Acidul cianhidric este foarte toxic; este un toxic celular, deoarece se combină cu enzimele de oxidare din celule. Deosebit de sensibile sînt celulele creierului mare, care comandă respirația (centrul respirator). Doza mortală pentru om este de 0,05—0,1 g, iar moartea rapidă se datorește paraliziei nervului respirator. Este toxic și pentru insecte și ouăle acestora, fiind astfel întrebuințat ca insecticid gazos.

Cianurile, sărurile acidului cianhidric, au formula $\text{Me}^{\text{I}}\text{CN}$. Cianurile alcaline și alcalino-pămîntoase sînt ușor solubile în apă, dar deoarece acidul cianhidric este un acid slab, sînt hidrolizate, imprimînd soluției un caracter alcalin. Cianurile metalelor grele, cu excepția cianurii mercurice, sînt puțin solubile sau insolubile în apă. Cianura de argint este insolubilă chiar în acizi puternici. Multe cianuri se dizolvă în exces de cianură alcalină, cu formare de complecși.

Cea mai importantă cianură este cea de sodiu, care se poate obține prin mai multe metode:

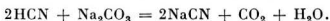
1. Trecînd amoniac peste sodiu topit se obține amidura de sodiu, care încălzită la 400—600°C cu cărbune trece întîi în cianamidă de sodiu. Cianamida de sodiu, la temperatura de peste 600°C, reacționează cu cărbunele dînd cianură de sodiu.

Reacțiile sînt:

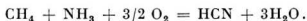


Cianura de sodiu se scurge pe la partea de jos și se solidifică în forme.

2. Un procedeu catalitic (catalizator de fier), care constă în reacția dintre amoniac, oxid de carbon și carbonat de sodiu, la temperatura de 600°C. Se formează la început, prin reacția dintre oxidul de carbon și amoniac, acidul cianhidric care cu carbonatul de sodiu dă cianura de sodiu:

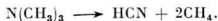


3. Se poate obține și din metan, amoniac și oxigen, care arde cu hidrogenul din reacție:



Acidul cianhidric se captează în hidroxid de sodiu sau în carbonat de sodiu topit.

4. Melasa rămasă de la fabricarea zahărului, după fermentația alcoolică și distilare, conține între alte gaze și trimetilamină $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, care se descompune la 1 000°C, pe lângă alte produse, în 10% HCN și 5,8% NH_3 :



Gazele se spală cu acid sulfuric pentru a fixa amoniacul și apoi se trec prin hidroxid de sodiu, iar cianura de sodiu formată se obține prin evaporare în vid.

Cianura de sodiu incoloră este cristalizată asemănător clorurii de sodiu. Este solubilă în apă și alcool.

Cianura de potasiu cristalizează în octaedri incolori și este higroscopică. Se obține în același fel ca și cianura de sodiu. Este puțin solubilă în alcool și foarte solubilă în apă.

Cianurile alcaline întrebuințate în galvanoplastie și fotografie își găsesc astăzi utilizare în metalurgia aurului și argintului. Se preferă cianura de sodiu, care este mai ieftină.

Combinațiile oxicianice. După cum s-a văzut mai înainte, din reacția dintre hidroxidul de potasiu și dician rezultă cianatul de potasiu, sarea acidului cianic HCNO.

Cianatul de potasiu se mai obține și prin reacția dintre cianura de potasiu și oxid de plumb, în stare topită:



Cianatul de potasiu se extrage cu apă și în stare solidă se prezintă ca o substanță albă, cristalină.

Din cianat de potasiu și clorură de amoniu se obține cianatul de amoniu, din care Wöhler, la 100°C, a făcut prima sinteză organică, sinteza ureei.

Încălzind ureea și distilind apoi acidul cianuric obținut intermediar, se obține acidul cianic, lichid incolor, instabil, care se polimerizează.

Combinațiile tiocianice (sulfocianice), sînt combinațiile care conțin în grupă radicalul monovalent SCN sulfocian sau rodan. Numele le vine de la culoarea roșie (rodan) pe care o dau cu ionii Fe^{3+} .

Combinațiile tiocianice se găsesc în organism, în salivă, în cantități mici.

Radicalul SCN se aseamănă cu halogenii. Întocmai ca și radicalul CN, radicalul SCN se unește cu încă unul, dînd dirodanul $(\text{SCN})_2$, lipsit de sarcină negativă. Acesta, ca și cianul, poate fi considerat ca pseudohalogen.

Rodanul $(\text{SCN})_2$ sau dirodanul a fost obținut prin tratarea tiocianatului de argint, cu brom sau iod, în eter sau sulfură de carbon:

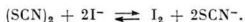


Prin evaporarea solventului și răcire la -70°C , se obțin cristale galbene care se topesc la -2°C sau -3°C , dînd un ulei galben ce se polimerizează la temperatura ambiantă într-o masă amorfă, cărămizie. Polimerizarea are loc și în solvenți.

În stare impură rodanul a fost preparat și prin evaporarea lichidului anodic de la electroliza tiocianatului de potasiu.

În comportări, rodanul seamănă mai ales cu iodul. Reacționează ca și acesta cu metalele. În apă se dizolvă, dînd final acid tiocianic și acid

cianhidric. Din iodură de potasiu pune în libertate iod, întocmai cum iodul pune în libertate rodan din tiocianați:



Cu substanțele organice, rodanul dă produși de substituție sau adiție, întocmai ca și halogenii.

Din determinările făcute crioscopic în bromoform, formula rodanului este $(\text{SCN})_2$.

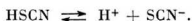
Acidul tiocianic, HSCN , numit impropriu și acid sulfocianic sau rodanhidric, se prepară în stare pură, prin încălzirea tiocianatului de plumb sau de mercur, într-un curent de hidrogen sulfurat:



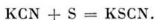
Se mai obține și prin acțiunea acizilor asupra tiocianaților.

Acidul tiocianic este un lichid incolor, uleios, volatil, care se solidifică la $+5^\circ\text{C}$. Nu este stabil decât la temperaturi joase și soluții diluate, altfel se descompune în diferiți produși.

Este un acid tare, puternic disociaat în soluție apoasă, întocmai ca și acidul clorhidric (spre deosebire de acidul cianic):



Este un acid monobazic și dă deci un singur fel de săruri Me^1SCN , tiocianații, sulfocianurile sau rodanurile. Acestea se obțin ușor din combinarea sulfului cu cianurile:

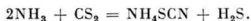


Sulfocianurile alcaline sînt solubile în apă și dau reacții asemănătoare halogenurilor. Așa, prin tratarea unei soluții de sulfocianură de potasiu cu azotat de argint, se obține sulfocianura de argint, insolubilă în apă și acizi diluați. Sulfocianurile de mercur, cupru, aur sînt insolubile în apă, iar cea de plumb este parțial solubilă.

Reacția de identificare a tiocianaților este aceea pe care aceștia o dau cu o sare ferică, formîndu-se tiocianatul feric $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, de culoare roșie.

Tiocianații de potasiu și amoniu prezintă cea mai mare importanță datorită folosirii lor în vopsitorie. Ambii se prezintă sub formă cristalină, incolori, primul topindu-se la 161°C , al doilea la 159°C . Sînt solubili în apă, în special tiocianatul de potasiu.

Tiocianatul de amoniu se poate obține din masele de purificare a gazului de iluminat sau din amoniac și sulfură de carbon, sub presiune și la 100°C :



Carburi. Prin carburi se înțeleg combinațiile carbonului cu metalele, borul și siliciul, dar în sens mai larg, și toate combinațiile binare ale carbonului.

Se dă mai jos o împărțire a carburilor în mai multe clase, cele importante din punct de vedere tehnic sau științific fiind tratate la elementele respective.

1. Carburile metaloidice sînt combinațiile carbonului cu elementele din grupa a VI-a și a VII-a a sistemului periodic.

2. Carburile interstițiale, combinații ale carbonului cu metalele grupelor IV, V și VI. Se pretează la formarea carburilor de acest tip numai metalele cu raza atomică mai mare de $1,3\text{\AA}$. Aceste carburi sînt dure, greu fuzibile, inerte din punct de vedere chimic și prezintă un caracter metalic. Au luciu, sînt bune conducătoare de căldură și electricitate, nu reacționează cu apa sau cu acizii diluați. Structura lor este determinată de metalul respectiv, componenții formînd o rețea tipic metalică sau atomică (nu ionică).

3. Carburile metalelor grupelor VII și VIII se încadrează tot în combinațiile interstițiale (Mn_3C , Fe_3C , Ni_3C). Aceste carburi sînt opace și conduc curentul electric. Reacționează puțin cu apa, mai mult cu acizii diluați, și au o rețea metalică sau atomică.

4. Carburile de bor și siliciu B_4C , SiC nu sînt nici metalice, nici saline, ele ocupînd un loc special în această clasificare. Combinațiile se numesc carburi de „tipul diamantului”, deoarece sînt puțin volatile și au puncte de topire ridicate, și aceeași structură ca și diamantul.

5. Carburile ionice (saline) sînt combinațiile carbonului cu metalele grupelor I, II și III ale sistemului periodic. Aceste substanțe sînt incolore, transparente, cristaline, stabile la temperatură ridicată și nu conduc electricitatea. Cu apa sau cu acizii diluați (cu excepția Ag_2C_2 și Cu_2C_2) se descompun cu formare de hidrocarburi.

După produsele rezultate la hidroliză se împart în trei clase:

a) Carburile care dau CH_4 : Al_4C_3 , B_4C , Be_2C . Aceste carburi conțin ioni C^{4-} , așa cum rezultă din determinările de raze X.

b) Carburile care dau C_2H_2 : Na_2C_2 , K_2C_2 , Ca_2C_2 , SrC_2 , BaC_2 , Cu_2C_2 în general de tipul MeC_2 . Acestea conțin ionul C_2^{2-} , ceea ce explică formarea acetilenei prin hidroliză.

c) Carburile care dau un amestec de hidrocarburi: UC_2 , LaC_2 , NdC_2 etc.

Carburile saline au o rețea ionică, iar caracterul lor salin depinde de intensitatea caracterului electropozitiv al metalului.

BIBLIOGRAFIE

1. K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie* 8-Aufl., 1939.
2. P. Spacu, *Curs de Chimie anorganică*, vol. I, ed. a II-a, 1948.
3. C. Macarovici, *Elemente de chimie generală*, Cluj, Ed. Cartea Rom., 1948.
4. C. D. Nenițescu, *Chimie generală*, 1949.
5. H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 10-Aufl., 1960.
6. A. Ianu și colaboratorii, *Chimie pentru cursurile fără frecvență*, fasciculele 1—4, 1952.
7. V. A. Chireev, *Curs de chimie fizică*, Ed. teh., 1954, traducere din limba rusă.
8. A. F. Holleman și E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 34—36 Aufl., Berlin, 1955.
9. B. V. Nekrasov, *Curs de chimie generală*, Ed. teh., 1955, traducere din limba rusă.
10. L. Pauling, *Chimie générale*, 2-ième Ed. Paris, 1956.
11. T. Erdey-Grúz și G. Schay, *Chimie fizică teoretică*, Ed. teh., 1957, traducere din limba maghiară după ed. a II-a.
12. N. L. Glinka, *Chimie generală*, ed. a II-a, Ed. teh., 1958, traducere din limba rusă.

TABLA DE MATERII

	Pag.
Introducere.....	5
Partea întâi	
LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI. STRUCTURA ATOMILOR ȘI MOLECULELOR	
C a p. I. Scurt istoric al dezvoltării chimiei ca știință	
C a p. I I. Noțiuni fundamentale în chimie	
A. Generalități	17
B. Stările sub care se înfățișează substanțele	19
C. Substanță pură	21
D. Legea fazelor	21
E. Separarea substanțelor pure din amestecuri	23
C a p. I I I. Teoria atomo-moleculară a materiei	
A. Atomi și molecule	24
B. Reprezentarea elementelor și compuşilor chimici	25
C. Răspîndirea elementelor în scoarța pămîntului	26
D. Structura globului pămîntesc	27
C a p. I V. Legile fundamentale ale chimiei	
A. Legea conservării materiei a masei sau a greutății	28
B. Legea proporțiilor definite	30
C. Legea proporțiilor multiple	31
D. Legea proporțiilor echivalente sau legea numerelor proporționale.....	32
C a p. V. Legile gazelor	
1. Legea lui Boyle-Mariotte.....	33
2. Legea lui Gay-Lussac sau legea temperaturilor	35
3. Gaze perfecte	36
4. Legea generală a gazelor	38
5. Legea volumelor a lui Gay-Lussac	40

	Pag.
6. Legea lui Avogadro	41
7. Valorile numerice ale lui <i>R</i> -constanta gazelor	44
8. Ecuația lui Van der Waals	45
9. Amestecuri de gaze	47
10. Lichefierea gazelor	47
 C a p. V I. Determinarea greutateții moleculare și atomice	
1. Determinarea greutateții moleculare	49
2. Determinarea greutateților atomice	57
 C a p. V I I. Sistemul periodic al elementelor	
1. Istoric	63
2. Tabloul periodic al elementelor (după Mendeleev)	65
3. Descriere sumară a tabloului periodic al lui Mendeleev	70
4. Periodicitatea proprietăților fizice și chimice ale elementelor	71
 C a p. V I I I. Structura atomului	
1. Scurt istoric	82
2. Teoria electromagnetică a luminii — teoria lui Maxwell	84
3. Ionizarea gazelor	84
4. Descărcări electrice în gaze rarefiate	85
5. Razele anodice sau canal	89
6. Raze X sau Roentgen	91
7. Radioactivitatea naturală	95
8. Modelul nuclear (planetar) al atomului după Rutherford	102
9. Spectrul hidrogenului	104
10. Teoria cuantelor	107
11. Modelul atomului de hidrogen după Bohr	108
12. Spectrele elementelor mai grele	114
13. Spectrele de raze X și straturile de electroni	115
14. Repartiția electronilor în păturile învelișului electronic al atomilor	123
15. Mișcarea electronilor în atom	135
 C a p. I X. Structura moleculelor și natura legăturii chimice	
1. Legături chimice	136
2. Conformația spațială a moleculelor	142
3. Polarizarea moleculelor și ionilor	147
4. Legătura de hidrogen	149
5. Spectre de molecule	150
6. Structura corpurilor solide	151
7. Structura internă a cristalelor	153
8. Determinarea razelor atomilor și ionilor	156
 C a p. X. Nucleul atomic	
1. Caracteristicile particulelor radioactive	158
2. Viteza transformărilor radioactive	162
3. Serii radioactive. Izotopi	163

4. Izotopii elementelor neradioactive	166
5. Separarea izotopilor	169
6. Dezintegrarea artificială și transmutația elementelor.....	172
7. Radioactivitatea artificială	178
8. Fisiunea nucleului și energia nucleară.....	184
9. Structura nucleelor	189
10. Defect de masă și energia de legătură nucleară.....	192

Partea a doua

METALOIZII

Introducere	198
-------------------	-----

C a p. X I. Componentii apei

Hidrogenul:	199
Oxigenul:	214
Ozonul:	224
Apa oxigenată sau peroxidul de hidrogen:	229
Oxizii și peroxizii	235
Apa sau oxidul de hidrogen:	237

C a p. X I I. Elementele halogene

Fluorul:	253
Acidul fluorhidric:	256
Clorul:	261
Acidul clorhidric	271
Combinățiile oxigenate ale clorului.....	275
Scurtă privire generală asupra acizilor oxigenați ai clorului	286
Bromul	287
Acidul bromhidric:	291
Combinățiile oxigenate ale bromului.....	294
Iodul:	296
Acidul iodhidric:	302
Combinățiile oxigenate ale iodului.....	305
Combinățiile saline ale iodului electropozitiv.....	309
Combinățiile halogenilor între ei.....	310
Privire generală asupra grupei halogenilor.....	313

C a p. X I I I. Grupa sulfului

Sulfur	318
Combinățiile sulfului cu hidrogenul	325
Hidrogenul sulfurat	325
Combinățiile oxigenate ale sulfului.....	332
Acidul sulfuric	341
Acizii oxigenați ai sulfului conținând legătura tio—: S—S.....	362
Combinățiile sulfului cu halogenii.....	370

	Pag.
Seleniul	378
Telurul	386
Poloniul	395

C a p. X I V. Grupa a V-a a sistemului periodic sau Grupa azotului

Aerul	399
Gazele inerte	402
Azotul	404
Combinățiile azotului cu hidrogenul	407
Amoniacul	407
Oxizii și acizii azotului	426
Fosforul	452
Combinățiile fosforului cu hidrogenul	460
Oxizii și acizii fosforului	462
Combinățiile halogenate ale fosforului	480
Combinățiile fosforului cu alte elemente	486
Din biochimia fosforului	491

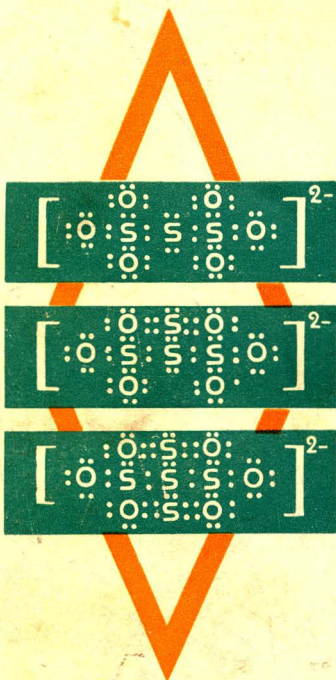
C a p. X V. Grupa a IV-a a sistemului periodic

Carbonul	493
Combustibili	502
Combinățiile carbonului	508
Combinățiile oxigenate	508
Combinățiile halogenate	521
Combinățiile carbonului cu sulfură, seleniul și telurul	522
Combinățiile cianice	525
Combinățiile oxicianice	529
Combinățiile tiocianice (sulfocianice)	529
Carburi	530
Bibliografie	532
Tabla de materii	533

Tehnoredactor : Prosan Ilincă

Dat la cules 12.03.1963. Bun de tipar 16.07.1963. Apărut 1963. Tiraj 2500+120 leg. 1/2 pînă. Hirtie scris tip I-a 80 g/m², 16/70×100. Coli editoriale 42,730. Coli de tipar 33,50. A. 297. C.Z. pentru bibliotecile mari 546 (075,8). C.Z. pentru bibliotecile mici 54.

Tiparul executat sub comanda nr. 30.264 la Combinatul
Poligrafic „Casa Scintei”, Piața Scintei nr. 1,
București — R.P.R.



Prețul cărții	19
„ leg.	2
Total	21 lei